



**HAL**  
open science

# Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés

Sébastien Jegou

► **To cite this version:**

Sébastien Jegou. Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2009. Français. NNT : 2009ENAM0032 . pastel-00005632

**HAL Id: pastel-00005632**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00005632v1>**

Submitted on 28 Jan 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

# THÈSE

pour obtenir le grade de

**Docteur**

de

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité "Mécanique-Matériaux"**

*présentée et soutenue publiquement  
par*

**Sébastien JEGOU**

le 4 décembre 2009

**INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE  
SUR LA GENESE DES CONTRAINTES RESIDUELLES  
D'ACIERS NITRURES**

*Directeur de thèse : Laurent BARRALLIER*

*Co-encadrement de la thèse : Régis KUBLER*

Jury :

**Marcel SOMERS**, Professeur, Université Technique du Danemark ..... Examineur  
**Berthold SCHOLTES**, Professeur, Université de Kassel ..... Rapporteur  
**Philippe MAUGIS**, Professeur, IM2NP, Université Paul Cézanne, Marseille ..... Rapporteur  
**Hubert SCHAFF**, Directeur R&D, Aubert & Duval ..... Examineur  
**Alain VIOLA**, Responsable R&T, Safran ..... Examineur  
**Laurent BARRALLIER**, Professeur, MécaSurf, Arts et Métiers ParisTech ..... Examineur  
**Régis KUBLER**, Maître de Conférences, MécaSurf, Arts et Métiers ParisTech ..... Examineur

**Laboratoire MécaSurf**

*Arts et Métiers ParisTech, centre d'Aix-en-Provence*

*"On mesure l'intelligence d'un individu  
à la quantité d'incertitudes qu'il est capable de supporter."  
(E. Kant)*



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire MécaSurf d'Arts & Métiers ParisTech, Aix-en-Provence, et soutenu par les Sociétés Aubert & Duval du Groupe ERAMET, Snecma et Messier-Dowty du Groupe SAFRAN. Je tiens à les remercier de m'avoir proposé ce sujet de thèse et accompagné durant ces trois années.

Je remercie Monsieur Laurent Barrallier, Professeur des Universités, MécaSurf, Arts & Métiers ParisTech, Aix-en-Provence, pour avoir dirigé ces travaux de recherches. Je le remercie de sa disponibilité, ses précieux conseils et de son soutien.

Je remercie également Monsieur Régis Kubler, Maître de Conférences, MécaSurf, Arts & Métiers ParisTech, Aix-en-Provence, pour avoir co-encadré ce travail de thèse et apporté son aide.

Je voudrais remercier Monsieur Marcel Somers, Professeur à l'Université Technique du Danemark pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail de thèse et donner son avis d'expert en nitruration.

Je remercie chaleureusement Monsieur Berthold Scholtes, Professeur à l'Université de Kassel, d'avoir bien voulu être rapporteur de ce travail ainsi que pour l'intérêt porté à cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe Maugis, Professeur, IM2NP, Université Paul Cézanne, Marseille, d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et pour son intérêt à poursuivre des travaux sur la précipitation des aciers nitrurés.

Je remercie Monsieur Hubert Schaff, Directeur Recherche & Développement, Aubert & Duval, d'avoir accepté de faire parti du jury de thèse. Je le remercie tout particulièrement pour avoir suivi ces travaux avec beaucoup d'intérêts.

Je tiens à remercier Monsieur Alain Viola, Responsable Recherche & Technologie, Safran, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de ma thèse.

Je remercie toutes les personnes ayant contribué à ces travaux :

- Wahib Saikaly, Christian Dominici ainsi que Martiane Cabie, CP2M, Université Paul Cézanne, Marseille pour leur aide aux observations MET ;
- Myriam Dumont, IM2NP, Université Paul Cézanne, Marseille pour sa gentillesse et le temps libéré en analyses SAXS ;
- Frédéric et Raphaële Danoix ainsi que Peter Jessner pour leur accueil lors des analyses en sonde tomographique ;
- Luc Pichon du Département Chimie de l'IUT de l'Université de Poitiers pour le temps précieux passé aux analyses SDL.

Je tiens également à remercier les différents partenaires industriels pour avoir suivi ces travaux, apporté leurs suggestions ainsi que leurs connaissances techniques et pratiques indispensables. Je pense à Messieurs Fabrice Aberne de Messier-Dowty, Jean-Yves Guedou, Laurent Ferrer et Jonathan Leblanc de Snecma, Christian Poly, Arnaud Tronche, et Christophe Chollet d'Aubert & Duval. Je remercie également Monsieur François Roch pour avoir suivi la thèse pour le compte d'Aubert & Duval, mais qui a du malheureusement quitter le projet.

Je remercie chaleureusement Madame Thérèse Cornier ainsi que Madame Agnès Macé du Groupe Recherche & Développement, sites des Ancizes et de Gennevilliers d'Aubert & Duval, pour leur gentillesse, aide et patience dans l'organisation des différentes réunions.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire MécaSurf pour leur accueil chaleureux et leur présence durant ces trois années de thèse. Je tiens en particulier à faire preuve de ma plus grande amitié à Messieurs Jean-François Mathieu, Jean-Philippe Martin ainsi qu'au petit dernier ayant rejoint l'équipe, Pascal Chalagiraud, pour leur aide, soutien, et bonne humeur en toute circonstance, et sans qui peu de choses n'auraient pu être réalisées. Merci à Michèle Richard et Friederike Weider pour leur gentillesse et leur aide indispensable pour comprendre les règles administratives. Deux fois merci à Friederike pour son aide à contacter les membres du jury. Enfin,

clin d'oeil à Monsieur Gérard Barreau, sage des lieux, pour ses frasques à jamais graver dans ma mémoire, et sa participation à la pensée dé-nitrurante en compagnie de Laurent.

Je voudrais remercier Gaga, Johnny l'english (avec l'accent français svp), Papy et le Niçois pour leur amitié et les fous rires garanties. J'aimerais leur dire que finalement on y est tous passé et que cela mérite bien une grande et fraîche ténébreuse à la mode de Caen.

Je n'oublie pas ma famille qui a été présente à chaque instant durant ces trois années et qui m'a apporté son plus grand et indispensable soutien, notamment lors de ces derniers mois. Je remercie particulièrement ma mère et Dominique pour leur aide à la finalisation de ce travail. Grand merci également à mon père et Patrick pour leur réconfort sur les difficultés qu'on rencontre dans nos vies et leurs précieux conseils. Bises à Jé. pour qui on ne voit que trop souvent les défauts. Je remercie enfin le plus tendrement possible Mlle.Poux d'avoir été là en toute circonstance, pour sa joie de vivre, son enthousiasme, son aide, nos délires, et pour m'avoir supporté.

Enfin, je voudrais remercier les voluptés du premier café chaud au soleil levant, annonciatrices d'une journée haute en couleurs et qui se partageront toujours avec des amis.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction générale . . . . .	1
1.2	Objectifs de l'étude . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Synthèse bibliographique</b>	<b>3</b>
2.1	Introduction . . . . .	4
2.2	La nitruration : procédé et applications . . . . .	4
2.2.1	Procédé . . . . .	4
2.2.2	Applications . . . . .	5
2.3	Microstructure d'une surface nitrurée . . . . .	5
2.3.1	Systèmes fer pur et Fe-M (M = Cr, V, Mo ...) . . . . .	6
2.3.1.1	La couche de combinaison : diagramme d'équilibre fer-azote . . . . .	6
2.3.1.2	La couche de diffusion : précipitation des nitrures MN (M = Cr, V, Mo ...) . . . . .	8
2.3.2	Système Fe-C-M (M = Cr, V, Mo ...) . . . . .	9
2.3.2.1	Diagramme d'équilibre fer-azote-carbone . . . . .	10
2.3.2.2	L'état initial . . . . .	11
2.3.2.3	La couche de diffusion : transformation des carbures en nitrures . . . . .	12
2.3.2.4	Précipitation de la cémentite . . . . .	13
2.4	Diffusion - Gradient de composition chimique . . . . .	15
2.4.1	Diffusion de l'azote . . . . .	15
2.4.2	« Excès » d'azote . . . . .	16
2.4.3	Influence des paramètres procédé et matériau . . . . .	17
2.4.4	Transformation des carbures . . . . .	17
2.4.5	Diffusion du carbone . . . . .	19
2.4.6	Croissance de la couche de combinaison . . . . .	19
2.5	Durcissement - Gradient de microstructure . . . . .	21
2.5.1	Généralité . . . . .	21
2.5.2	Origine - Différences entre les systèmes Fe-N(-M) / Fe-N-C-M . . . . .	22
2.5.3	Influence des paramètres procédé et matériau . . . . .	25
2.5.4	Croissance/Coalescence - Précipitation Discontinue . . . . .	26
2.5.5	Équations de germination-croissance-coalescence . . . . .	26
2.6	Les contraintes résiduelles de nitruration . . . . .	27
2.6.1	Généralité . . . . .	27
2.6.2	Origine des contraintes de nitruration . . . . .	28
2.6.3	Influence des paramètres procédé et matériaux . . . . .	30
2.6.4	Analyse in-situ / refroidissement . . . . .	30
2.6.5	Relaxation des contraintes résiduelles . . . . .	31
2.6.5.1	Rôle de la microstructure - coalescence . . . . .	32
2.6.5.2	Relaxation par fluage . . . . .	32
2.6.5.3	Diffusion du carbone . . . . .	33
2.6.6	Influence des contraintes sur la diffusion et la précipitation . . . . .	34
2.7	Modélisation du traitement de nitruration . . . . .	34
2.7.1	Diffusion / précipitation . . . . .	35
2.7.2	Modélisation mécanique . . . . .	39
2.8	Bilan . . . . .	46
2.8.1	Étude expérimentale . . . . .	46
2.8.2	Modélisation du traitement . . . . .	48

<b>3</b>	<b>Étude expérimentale</b>	<b>51</b>
3.1	Techniques expérimentales . . . . .	52
3.1.1	Microscopie optique . . . . .	52
3.1.1.1	Préparation des échantillons . . . . .	52
3.1.1.2	Équipement . . . . .	52
3.1.2	Microscopie à balayage . . . . .	52
3.1.2.1	Préparation des échantillons . . . . .	52
3.1.2.2	Équipement . . . . .	53
3.1.3	Microscopie électronique en transmission . . . . .	53
3.1.3.1	Préparation des échantillons . . . . .	53
3.1.3.2	Équipement . . . . .	53
3.1.4	Filiation de dureté . . . . .	53
3.1.5	Diffraction des rayons X . . . . .	53
3.1.6	Analyses chimiques . . . . .	55
3.1.6.1	Microsonde à balayage . . . . .	55
3.1.6.2	Spectrométrie à décharges électroluminescentes . . . . .	56
3.2	Étude préliminaire sur alliages industriels . . . . .	56
3.2.1	Introduction . . . . .	56
3.2.2	Influence des éléments d'alliage sur l'évolution des propriétés mécaniques . . . . .	57
3.2.3	Stabilité des propriétés mécaniques de nitruration . . . . .	61
3.2.4	Influence de la température de revenu post-nitruration . . . . .	62
3.2.5	Précipitation de la cémentite . . . . .	65
3.2.5.1	La couche de diffusion . . . . .	65
3.2.5.2	Influence de la taille des grains . . . . .	68
3.2.5.3	L'interface couche de combinaison - couche de diffusion . . . . .	70
3.2.6	Bilan . . . . .	71
3.3	Étude sur alliages synthétiques . . . . .	73
3.3.1	Caractérisation métallurgique des couches nitrurées . . . . .	73
3.3.2	Évolution des caractéristiques de nitruration . . . . .	77
3.3.2.1	Enrichissement en azote . . . . .	77
3.3.2.2	Durcissement . . . . .	78
3.3.2.3	Contraintes résiduelles . . . . .	80
3.3.3	Redistribution du carbone . . . . .	83
3.3.4	Bilan . . . . .	84
3.4	Caractérisation de la nuance Fe-0,354%C-2,93%Cr nitrurée 10 et 100 h à 550 °C . . . . .	85
3.4.1	L'interface couche de combinaison - couche de diffusion . . . . .	85
3.4.2	Le maximum de contraintes résiduelles . . . . .	87
3.4.3	Le front de diffusion . . . . .	88
3.4.4	Bilan . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Modélisation du traitement de nitruration</b>	<b>91</b>
4.1	Diffusion et précipitation . . . . .	94
4.1.1	Loi générale de la diffusion . . . . .	94
4.1.2	Hypothèses et conditions de travail . . . . .	96
4.1.3	Diffusion et transition d'échelle . . . . .	97
4.1.4	Calcul des fractions volumiques . . . . .	98
4.1.5	Bilan matière . . . . .	99
4.2	Modélisation micro-mécanique . . . . .	100
4.2.1	Généralités . . . . .	100
4.2.2	Modèle proposé . . . . .	102
4.2.2.1	Définition du champ de contraintes macroscopiques . . . . .	102
4.2.2.2	Définition du modèle micro-macro . . . . .	103



4.2.2.3	Développements apportés au modèle . . . . .	104
4.3	Calcul de la variation de volume . . . . .	106
4.4	Étude de la genèse des contraintes résiduelles . . . . .	108
4.4.1	Implémentation numérique du modèle . . . . .	109
4.4.2	La diffusion d'azote et de carbone . . . . .	109
4.4.2.1	La diffusion d'azote . . . . .	109
4.4.2.2	La diffusion du carbone . . . . .	111
4.4.2.3	La thermodynamique des processus irréversibles (TPI) . . . . .	112
4.4.2.4	Influence des contraintes résiduelles sur la diffusion . . . . .	115
4.4.2.5	Influence de la précipitation sur la diffusion . . . . .	117
4.4.2.6	Excès d'azote . . . . .	117
4.4.2.7	Bilan . . . . .	119
4.4.3	Évolution de la précipitation d'une surface nitrurée . . . . .	120
4.4.3.1	Fraction volumique des précipités . . . . .	120
4.4.3.2	Évolution des déformations volumiques . . . . .	124
4.4.4	Évolution des contraintes résiduelles . . . . .	125
4.4.5	Influence des séquences de précipitation . . . . .	126
4.4.6	Le refroidissement . . . . .	130
4.4.7	Application à l'acier de nuance 33CrMoV12-9 . . . . .	131
<b>5</b>	<b>La nitruration des aciers : un traitement <i>thermo-chimico-mécanique</i></b>	<b>135</b>
<b>6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>145</b>
<b>A</b>	<b>Annexe</b>	<b>147</b>
A.1	Calculs thermodynamiques . . . . .	147
A.1.1	Nuances industrielles . . . . .	147
A.1.2	Nuances synthétiques . . . . .	151
A.2	Évolution des propriétés de nitruration dans le cas des alliages synthétiques . . . . .	152
A.2.1	Enrichissement en azote . . . . .	152
A.2.2	Durcissement . . . . .	153
A.2.3	Contraintes résiduelles et largeurs intégrales . . . . .	154
A.3	Mécanique des matériaux hétérogènes . . . . .	156
A.3.1	Modèle de l'inclusion d'Eshelby . . . . .	156
A.3.2	Problème de l'inclusion élastique . . . . .	158
A.3.3	Problème de l'inclusion plastique . . . . .	158
	<b>Bibliographie</b>	<b>159</b>



# Table des figures

2.1	Micrographie optique de la surface nitrurée de la nuance 33CrMoV12-9, $t_N = 48$ h, $T_N = 520$ °C. . . . .	6
2.2	Diagramme d'équilibre du système fer-azote [HER]. . . . .	7
2.3	Diagramme de Lehrer du système fer-azote [LEH30]. . . . .	7
2.4	Nitrures de type MN : plaquette semi-cohérente au sein de la matrice ferritique. Micrographie haute résolution par microscopie électronique en transmission [SJE04].	8
2.5	Schématisation de la relation de Baker-Nutting entre nitrures semi-cohérents et matrice ferritique [GIN06]. . . . .	9
2.6	Orientation à 90° des nitrures de type MN : plaquettes semi-cohérentes en relation de Baker-Nutting avec la matrice ferritique. Micrographie par microscopie électronique en transmission [SJE04]. . . . .	9
2.7	(a) Coupe transverse d'un échantillon binaire Fe-4% <i>m.V</i> nitruré 10 h à 580 °C mettant en évidence la précipitation discontinue (zone noire). (b) Micrographie par microscopie électronique à balayage révélant la morphologie lamellaire de la précipitation discontinue [HSM05b]. . . . .	9
2.8	Diagramme d'équilibre du système fer-azote-carbone. Coupe isotherme à 565°C [ASM02]. . . . .	10
2.9	Enthalpie de formation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de quelques carbures, nitrures et borures [PE92].	13
2.10	Précipitation dite en « chapelet » des nitrures incohérents issus de la transformation des carbures de revenu. Micrographie au microscope électronique en transmission de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h entre 500 et 600 °C [LOC98]. .	14
2.11	Schématisation de la séquence de précipitation en chapelet [LOC98]. . . . .	14
2.12	Cémentite intergranulaire apparaissant sous formes de fins liserés blancs parallèles à la surface nitrurée après attaque chimique au nital 3 %. . . . .	14
2.13	Exemple d'un profil d'azote d'une surface nitrurée, analysé par microsonde à balayage, ainsi que de la fraction massique correspondante de nitrures CrN d'après <i>Thermo-Calc</i> . Cas d'une nuance modèle Fe-0,35% <i>m.C</i> -2,93% <i>m.Cr</i> nitrurée 100 h à 550 °C. . . . .	16
2.14	Comparaison des vitesses de diffusion des atomes en solution solide d'insertion et de substitution [JAC73]. . . . .	16
2.15	Profils d'azote par analyses en microsonde à balayage d'alliages binaires fer-chrome et ternaires fer-chrome-carbone nitrurés 48 h à 520 et 550 °C [GIN06]. . . . .	18
2.16	Exemple d'un profil de carbone d'une surface nitrurée obtenue par évaporation de copeaux. Cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 550 °C. [BAR92] . . .	20
2.17	Calculs thermodynamiques ( <i>Thermo-Calc</i> ) correspondant à la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 550 °C. Les profils d'azote et de carbone sont ceux de la figure 2.16. . . . .	20
2.18	Schéma de la formation de la couche de combinaison dans le cas d'un alliage Fe-4% <i>m.V</i> . La couche de combinaison (nitrures de fer + VN) est représentée en gris, les joints de grains par une ligne noire, les pores en blanc et les directions de croissance par des flèches blanches [HSM09]. . . . .	21
2.19	Schémas de la nature de l'interface entre précipités et matrice et du mode de franchissement des particules par les dislocations [TS]. . . . .	23
2.20	Evolution et compétition entre les mécanismes de cisaillement et de contournement de précipités en fonction de leur taille moyenne et de leur fraction volumique [TS].	23
2.21	Filiation de dureté du binaire Fe-3% <i>m.Cr</i> et ternaire Fe-3% <i>m.Cr</i> -0,38% <i>m.C</i> nitrurés 48 h à 520 °C [GIN06]. Les profondeurs efficaces de nitruration sont indiquées par des points noirs. . . . .	23

2.22	Origine des hétérogénéités de déformations. . . . .	28
2.23	Schématization de l'état plan de contraintes résiduelles de nitruration. . . . .	29
2.24	Schématization d'un profil de contraintes résiduelles d'une surface nitrurée. . . . .	29
2.25	Schématization de l'évolution des profils de contraintes résiduelles en fonction des paramètres procédé : (a.) taux de dissociation, (b.) temps, et (c.) température. . . . .	31
2.26	Schématization des relations entre matériau, procédé et état mécanique. . . . .	35
2.27	Relation entre le diagramme d'équilibre fer-azote et le profil de concentration en azote dans le cas de la croissance de la couche de combinaison [TBDG96]. . . . .	39
2.28	Évolutions des contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-0,6%m.Al-0,15%m.C nitrurée 4 et 36 heures à 590 °C [OS94]. . . . .	41
2.29	Résultats de la modélisation des contraintes résiduelles dans le cas de la nuance Fe-0,6%m.Al-0,15%m.C nitrurée 4 et 36 heures à 590°C [OS94]. . . . .	41
2.30	Évolutions des contraintes résiduelles macroscopiques en fonction de la profondeur. 1 : comportement purement élastique, 2 : 1 + plasticité de transformation uniquement, 3 : 1 + fluage avec $a/10$ , 4 : 2 + 3, 5 : 1 + fluage avec $a$ . Les paramètres de calculs sont pour le fluage : $b = 4,3$ et $c = 1$ , $\frac{\Delta V}{V}_{prec} _{max} = 0,01$ , $\sigma_{yM} = 400MPa$ , $t = 5h$ [DF94]. . . . .	42
2.31	Comparaison entre les profils de contraintes résiduelles macroscopiques simulés et expérimentaux dans le cas de la nuance 40CrMo4 nitrurée à 540 °C[DF94]. . . . .	43
2.32	Contraintes résiduelles macroscopiques simulées et analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance En40B nitrurée 40 h à 500 °C [BT96]. . . . .	44
2.33	Masses volumiques des différentes phases présentes au cours du traitement de nitruration. La variation de volume accompagnant un type de précipitation évolue en sens inverse des masses volumiques. . . . .	48
3.1	Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas des nuances (a) 34CrMo4, 31CrMo12 et 33CrMoV12-9 et (b) 40CrMoV13-9 et 32CrMoAl7-10 nitrurées 48h à 520°C. . . . .	59
3.2	Filiations de dureté dans le cas des nuances (a) 34CrMo4, 31CrMo12 et 33CrMoV12-9 et (b) 40CrMoV13-9 et 32CrMoAl7-10 nitrurées 48h à 520°C. . . . .	59
3.3	Largeurs intégrales obtenues par analyses des pics de diffraction de la famille de plan {211} de la ferrite dans le cas des nuances (a) 34CrMo4, 31CrMo12 et 33CrMoV12-9 et (b) 40CrMoV13-9 et 32CrMoAl7-10 nitrurées 48h à 520°C. . . . .	59
3.4	Filiations de dureté de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C puis revenu à flux nul en azote à 420 °C pendant 192 h. . . . .	62
3.5	Filiations de dureté de la nuance 32CrMoAl7-10 nitrurée 48 h à 520 °C puis revenu à flux nul en azote à 420 °C pendant 192 h. . . . .	62
3.6	Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C puis revenu à flux nul en azote à 420 °C pendant 192 h. . . . .	62
3.7	Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X de la nuance 32CrMoAl7-10 nitrurées 48 h à 520 °C puis revenu à flux nul en azote à 420 °C pendant 192 h. . . . .	62
3.8	Filiations de dureté dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitruré 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration. . . . .	63
3.9	Filiations de dureté dans le cas de la nuance 32CrMoV5 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration. . . . .	63
3.10	Largeurs intégrales obtenues par analyses des pics de diffraction de la famille de plan {211} de la ferrite dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration. . . . .	63

3.11 Largeurs intégrales obtenues par analyses des pics de diffraction de la famille de plan {211} de la ferrite dans le cas de la nuance 32CrMoV5 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration. . . . .	63
3.12 Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration. . . . .	63
3.13 Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 32CrMoV5 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration. . . . .	63
3.14 Micrographie optique d'une surface nitrurée après attaques chimiques successives aux nital 3 % et métabisulfite de sodium Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C. . . . .	65
3.15 Profils de fraction surfacique de cémentite et de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction de la profondeur de la nuance 34CrMo4 nitrurée 48 h à 520 °C. . . . .	66
3.16 Profils de fraction surfacique de cémentite et de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction de la profondeur de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C. . . . .	66
3.17 Profils de fraction surfacique de cémentite et de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction de la profondeur de la nuance 40CrMoV13-9 nitruré 48 h à 520 °C. . . . .	66
3.18 Filiations de dureté dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 et 85 μm. . . . .	68
3.19 Profils de contraintes résiduelles (a.) et de largeurs intégrales (b.) analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 et 85 μm. . . . .	68
3.20 Micrographies optiques après attaques chimiques au nital 3 % et métabisulfite de sodium de la surface de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 (a.) et 85 (b.) μm. . . . .	69
3.21 Profils de fraction de cémentite et de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 (a.) et 85 (b.) μm. . . . .	69
3.22 Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 μm. . . . .	69
3.23 Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 85 μm. . . . .	70
3.24 Analyse EBSD d'un joint de grains à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 85 μm. . . . .	71
3.25 Spectres de phases par diffraction des rayons X du matériau à cœur de chaque nuance synthétique. Seuls les pics de diffraction utiles à la comparaison ont été indiqués. . . . .	74
3.26 Micrographies optiques après attaque chimique au nital 3 % de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée 100 h à (a.) 500 °C, (b.) 520 °C, (c.) 10 et (d.) 100 h à 550 °C. . . . .	74
3.27 Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de la nuance Fe-0,988% <i>m</i> .Cr-0,193% <i>m</i> .Al-0,375% <i>m</i> .C nitrurée 100 h à (a.) 520 et (b.) 550 °C. . . . .	76

3.28	Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée (a.) 10 h et (b.) 100 h à 550 °C.	76
3.29	Micrographie au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de la nuance Fe-0,988% <i>m</i> .Cr-0,193% <i>m</i> .Al-0,375% <i>m</i> .C nitrurée 10 h à 550 °C. . . . .	76
3.30	Spectres de phases par diffraction des rayons X à 32 et 55 $\mu\text{m}$ de la surface dans le cas de la nuance synthétique Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée 10 h à 550 °C. Seuls les pics de diffraction utiles à la comparaison ont été indiqués. . . . .	77
3.31	Spectres de phases par diffraction des rayons X à 35, 56 et 80 $\mu\text{m}$ de la surface dans le cas de la nuance synthétique Fe-2,83% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée 100 h à 550 °C. Seuls les pics de diffraction utiles à la comparaison ont été indiqués. . . .	77
3.32	Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C. . . . .	78
3.33	Évolution de l'enrichissement en azote en fonction des conditions de traitement (temps, température) dans le cas de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C. . . . .	79
3.34	Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C. . . . .	80
3.35	Filiations de dureté en fonction des conditions de traitement (temps, température) dans le cas de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C. . . . .	80
3.36	(a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique.	81
3.37	(a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée à 500 et 520 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique. . . . .	81
3.38	(a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée à 550 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique. . . . .	81
3.39	Profils de concentration en azote et carbone obtenus par spectroscopie à décharges électroluminescentes dans le cas de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée 10 et 100 h à 550 °C. . . . .	83
3.40	Calculs thermodynamiques <i>Thermo-Calc</i> à partir des profils expérimentaux d'azote et de carbone de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée (a.) 10 et (b.) 100 h à 550 °C. . . . .	84
3.41	Micrographies en champ clair réalisées au microscope électronique en transmission à 50 $\mu\text{m}$ de la surface de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée 10 h à 550 °C. . . . .	86
3.42	Micrographies en champs (a.) sombre et (b.) clair réalisées au microscope électronique en transmission à 50 $\mu\text{m}$ de la surface de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée 100 h à 550 °C. . . . .	86
3.43	Micrographies en champs (a.) sombre et (b.) clair réalisées au microscope électronique en transmission à 175 $\mu\text{m}$ de la surface de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée 10 h à 550 °C. . . . .	87
3.44	Micrographies en champs (a.) sombre et (b.) clair réalisées au microscope électronique en transmission à 175 $\mu\text{m}$ de la surface de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée 100 h à 550 °C. . . . .	87
3.45	Micrographies en champ clair réalisées au microscope électronique en transmission à (a.) cœur et (b.) 920 $\mu\text{m}$ de la surface de la nuance Fe-2,93% <i>m</i> .Cr-0,354% <i>m</i> .C nitrurée 100 h à 550 °C. . . . .	89

3.46	Diagramme de la répartition en taille des carbures de type $\text{Cr}_7\text{C}_3$ pour le matériau à cœur et à une profondeur de $920 \mu\text{m}$ de la surface de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 100 h à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	89
4.1	Définition du volume $V$ d'une sous-couche nitrurée d'épaisseur $dz$ . . . . .	93
4.2	Évolution du paramètre de maille de la ferrite en fonction de la fraction atomique de chrome, vanadium et molybdène ( $M = \text{Cr}, \text{V}, \text{Mo}$ ) [KKN <sup>+</sup> 03]. . . . .	100
4.3	Schéma de la surface d'un massif semi-infini nitruré mettant en évidence les hétérogénéités du matériau soumis à un état plan de contraintes. . . . .	102
4.4	Interface mobile $S$ entre les précipités et la matrice ferritique. . . . .	105
4.5	Schéma du calcul de la variation de volume accompagnant la précipitation, en considérant la participation de la matrice ferritique. Comparaison entre les points de vue thermodynamique et mécanique. $V_\alpha$ correspond au volume de ferrite et $V_p$ au volume de précipités. . . . .	108
4.6	Enchaînement des différentes étapes de calculs du modèle de nitruration. . . . .	110
4.7	Comparaison entre les gradients de concentration en azote expérimental et modélisé dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	111
4.8	Évolution de la fraction atomique de chrome au sein des différentes phases présentes en fonction de la fraction massique d'azote dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C. Calculs <i>Thermo-Calc</i> . . . . .	111
4.9	Comparaison entre les gradients de concentration expérimental et modélisé d'azote et de carbone dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	112
4.10	Profils des potentiels chimiques d'azote et carbone en fonction de la teneur en azote dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C. Calculs <i>Thermo-Calc</i> avec une pression de $10^5 \text{ Pa}$ , une température de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ et un nombre de mole totale égal à 1. . . . .	114
4.11	Profils des potentiels chimiques de carbone en fonction de la teneur en carbone dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C. Calculs <i>Thermo-Calc</i> avec une pression de $10^5 \text{ Pa}$ , une température de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ et un nombre de mole totale égal à 1. . . . .	114
4.12	Profils expérimentaux de concentration en azote et carbone dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 et 100 h à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Analyses par spectrométrie à décharges électroluminescentes. . . . .	114
4.13	Schématisation des différents flux de matière en fonction des forces liées aux gradients de potentiels chimiques et de contraintes résiduelles. . . . .	116
4.14	Profils expérimentaux de concentration en carbone et de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à $560 \text{ }^\circ\text{C}$ [BAR92]. . . . .	116
4.15	Profils expérimentaux de concentration en carbone et de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 100 h à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	116
4.16	Évolution de la fraction atomique de fer et de chrome au sein des nitrures d'éléments d'alliage en fonction de la fraction massique totale d'azote dans le cas de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calculs thermodynamiques <i>Thermo-Calc</i> . . . . .	118
4.17	Profils expérimentaux de concentration en azote et carbone dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée (a) 10 h et (b) 100 h à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Analyses par spectrométrie à décharges électroluminescentes. . . . .	121
4.18	Profils simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée (a) 10 h et (b) 100 h à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calculs <i>Thermo-Calc</i> à partir des profils expérimentaux de concentration en azote et carbone de la figure 4.17. . . . .	121

4.19	Profils simulés des gradients de fraction volumique des différentes phases présentes dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée (a) 10 h et (b) 100 h à 550 °C. Calculs à partir du modèle proposé au paragraphe §4.1.4. . . . . .	121
4.20	Application de la description mécanique du matériau homogénéisé à la description du système thermochimique dans le cadre de la modélisation proposée. . . . .	123
4.21	Profils simulés de fraction volumique totale de précipités dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 et 100 h à 550 °C. . . . .	123
4.22	Profils simulés de l'incrément de variation de volume accompagnant la précipitation dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C après nitruration de 10 et 100 h à 550 °C. . . . .	123
4.23	Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et de la matrice ferritique dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée (a) 10 h et (b) 100 h à 550 °C. Calculs à partir du modèle proposé au paragraphe §4.2.2. . . . .	125
4.24	Profils de contraintes résiduelles moyennes $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ de la matrice ferritique analysée par diffraction des rayons x dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h et 100 h à 550 °C. . . . .	127
4.25	Profils simulés de (a) fraction volumique de précipités et variation de volume, et (b) de contraintes résiduelles macroscopiques et de la matrice ferritique dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C. Hypothèse de calcul : dissolution des carbures de revenu en cémentite et/ou ferrite. . . . .	129
4.26	Coupe du diagramme d'équilibre de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C. Calculs <i>ThermoCalc</i> pour une température de 550°C, un nombre de mole totale égal à 1, une pression de $10^5$ Pa. . . . .	129
4.27	Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et de la matrice ferritique dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C. Calculs à partir du modèle proposé au paragraphe §4.2.2 et des hypothèses d'équilibre selon la loi des phases de Gibbs. . . . .	129
4.28	Profils de contraintes résiduelles moyennes $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$ de la matrice ferritique analysées par diffraction des rayons x dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h et 100 h à 520 °C et 100 h à 500 °C. . . . .	130
4.29	Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et de la matrice ferritique dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C. Influence du refroidissement sur la redistribution des contraintes résiduelles. . . . .	130
4.30	Profils expérimentaux de concentration en azote et carbone dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560 °C [BAR92]. . . . .	132
4.31	Profils simulés des fractions volumiques des phase dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560 °C. . . . .	132
4.32	Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités et de la variation de volume dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560 °C. . . . .	132
4.33	Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et dans la ferrite dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560 °C. Comparaison avec les analyses de contraintes moyennes de la matrice ferritique par diffraction des rayons X. . . . .	132
4.34	Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités et de la variation de volume dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560°C. Hypothèse de calcul : dissolution des carbures de revenu en cémentite et/ou ferrite. . . . .	134
4.35	Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et dans la ferrite dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560°C. Comparaison avec les analyses de contraintes moyennes de la matrice ferritique par diffraction des rayons X. Hypothèse de calcul : dissolution des carbures de revenu en cémentite et/ou ferrite. . . . .	134



4.36	Profils simulés des déformations plastiques dans le cas des nuances industrielle 33CrMoV12-9 et synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurées 96 h à 560 °C, et 10 h à 550 °C respectivement. . . . .	134
5.1	Schématisation de l'évolution des profils de concentration en azote et carbone, des filiations de dureté et enfin des contraintes résiduelles en fonction de la concentration en azote et de carbone, de l'évolution de la fraction de nitrures et de carbures. Mise en évidence des différents flux activant la diffusion : $J_{\mu_N}$ le flux du au gradient de potentiel chimique d'azote, $J_{\mu_C}$ le flux du au gradient de potentiel chimique de carbone, $J_{MC \rightarrow MN}$ le flux du à une transformation de carbures, $J_{\sigma}$ le flux du à au gradient de contraintes résiduelles, $\emptyset$ la taille des nitrures MN. . . . .	138
5.2	Masses volumiques des différentes phases présentes au cours du traitement de nitruration. La variation de volume accompagnant un type de précipitation évolue en sens inverse des masses volumiques. . . . .	142
A.1	Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 500 °C. . . . .	152
A.2	Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 520 °C. . . . .	152
A.3	Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C. . . . .	152
A.4	Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 550 °C. . . . .	153
A.5	Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 500 °C. . . . .	153
A.6	Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 520 °C. . . . .	153
A.7	Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C. . . . .	154
A.8	Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 550 °C. . . . .	154
A.9	(a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 500 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique. . . . .	154
A.10	(a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 520 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique. . . . .	155
A.11	(a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique. . . . .	155
A.12	(a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 550 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique. . . . .	155
A.13	Schéma du modèle d'inclusion d'Eshelby [FPZ91]. . . . .	157
A.14	Schéma d'une hétérogénéité élastique [FPZ91]. . . . .	157
A.15	Schéma d'une hétérogénéité plastique [FPZ91]. . . . .	157



# Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques de quelques nitrures présents au sein d'une couche nitrurée d'après [GOL67, JCP02]. . . . .	8
2.2	Composition chimique de la nuance 33CrMoV12-9 [GM02]. . . . .	11
2.3	Propriétés mécaniques à température ambiante de la nuance 33CrMoV12-9 pour différentes températures de revenu [GM02]. . . . .	11
2.4	Caractéristiques de différents carbures rencontrés au sein d'aciers de nitruration [GOL67, JCP02]. . . . .	12
2.5	Exemple de calculs thermodynamiques avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 revenue à 620 °C. La composition choisie correspond à la moyenne du tableau 2.2. . . . .	12
2.6	Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique des nitrures de fer $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N et $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N. $c_N$ correspond au pourcentage atomique d'azote des nitrures [SvdPSM89, LLMK04, LJK04, GLM08]. . . . .	21
2.7	Caractérisation par microscopie électronique en transmission de la précipitation des nitrures CrN au sein d'alliages binaires Fe-1% <sub>m</sub> .Cr et Fe-3% <sub>m</sub> .Cr nitrurés 14 h à 555 °C [SJE04]. Avec $z$ la profondeur, $\emptyset$ le diamètre de précipités, $\sigma$ l'écart type sur les mesures de diamètres, $N$ et $y$ la densité et la fraction volumique de précipités respectivement. . . . .	24
2.8	Caractérisation par microscopie électronique en transmission de la précipitation des nitrures MN au sein de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 50 et 100 h entre 500 et 550 °C [LOC98]. Avec $z$ la profondeur, $\emptyset$ le diamètre équivalent de précipités, $y$ la fraction volumique de précipités. . . . .	25
2.9	Coefficients de diffusion et mobilités de l'azote dans les nitrures de fer $\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N et $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, et la ferrite. . . . .	37
2.10	Expressions décrivant les isothermes d'adsorption de l'azote dans chaque phase du système fer-azote [MS97]. Avec $r_N$ le potentiel de nitruration de la phase $\Phi_i$ , $u_N$ le rapport de la fraction molaire d'azote en solution solide d'insertion par la fraction molaire d'atomes de fer, $r_{N,0}^{\Phi_i}$ le potentiel de nitruration de référence de la phase $\Phi_i$ , $T$ la température en Kelvin. . . . .	38
2.11	Évolution du niveau de contraintes résiduelles en fonction de la fraction d'azote, d'éléments d'alliage M qui précipitent et de la fraction massique de carbone qui diffuse [OS89]. . . . .	41
3.1	Paramètres expérimentaux des analyses de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X. . . . .	55
3.2	Composition chimique des nuances industrielles de l'étude. . . . .	57
3.3	Traitements d'élaboration, de nitruration et de revenu post-nitruration des nuances industrielles du tableau 3.2. . . . .	57
3.4	Composition chimique de la solution solide de substitution de la matrice ferritique et fraction molaire des carbures présents au sein des nuances 33CrMoV12-9, 32CrMoV5 et 32CrMo117-10. Calculs thermodynamiques <i>Thermo-Calc</i> à la température de revenu de 660, 675 et 650°C respectivement. . . . .	61
3.5	Calculs thermodynamiques <i>Thermo-Calc</i> donnant la répartition des phases et leur composition en fonction de la température de revenu (590 et 620 °C) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9. . . . .	64
3.6	Composition chimique et traitements des alliages synthétiques de l'étude. . . . .	73

3.7	Calculs thermodynamiques <i>Thermo-Calc</i> donnant la répartition des phases et leur composition en fonction de la température de revenu de 590 °C dans le cas des aciers synthétiques. . . . .	73
3.8	Caractéristiques mécaniques du matériau à cœur de chaque nuance synthétique après nitruration de 100 h à 500 et 550 °C. (A5d correspond à l'allongement à 5 fois le diamètre de l'éprouvette). . . . .	79
4.1	Coefficients stœchiométriques $\mathcal{M}$ , $\mathcal{Y}$ et $\Lambda_{X_j}^{\Phi_i}$ utilisés pour les calculs de volumes massiques. M = Fe, Cr, V, Mo. . . . .	99
4.2	Composition chimique de la nuance industrielle 33CrMoV12-9. . . . .	131
A.1	Composition chimique des nuances industrielles de l'étude. . . . .	147
A.2	Traitements d'élaboration, de nitruration et de revenu post-nitruration des nuances industrielles du tableau A.1. . . . .	147
A.3	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance 34CrMo4 revenue à 625 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.1 . . . . .	148
A.4	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance 31CrMo12 revenue à 650 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.1 . . . . .	148
A.5	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 revenue à 660 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.1 . . . . .	148
A.6	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance 40CrMoV13-9 revenue à 660 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.1 . . . . .	149
A.7	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance 32CrMoV5 revenue à 675 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.1 . . . . .	149
A.8	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance 32CrMoAl7-10 revenue à 650 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.1 . . . . .	149
A.9	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 revenue à 590 et 620 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.1 . . . . .	150
A.10	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance 32CrMoV5 revenue à 590 et 620 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.1 . . . . .	150
A.11	Composition chimique et traitements des alliages synthétiques de l'étude. . . . .	151
A.12	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance synthétique Fe-0,368%C-0,966%Cr revenue à 590 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.11 . . . . .	151
A.13	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance synthétique Fe-0,354%C-2,93%Cr revenue à 590 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.11 . . . . .	151
A.14	Calcul thermodynamique avec le logiciel <i>Thermo-Calc</i> dans le cas de la nuance synthétique Fe-0,375%C-0,988%Cr-0,193%Al revenue à 590 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.11 . . . . .	151

# Introduction

## Sommaire

<b>1.1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Objectifs de l'étude</b>	<b>2</b>

## 1.1 Introduction générale

De nos jours, les conditions en service des composants mécaniques sont de plus en plus drastiques et sévères (environnement haute température et corrosif, sollicitations cycliques avec variations extrêmes) exigeant des tenues en service sans cesse plus importantes. Les augmentations de puissance et de vitesse mais aussi la maîtrise de la fiabilité des systèmes mécaniques imposent le développement et l'optimisation de chaque composant, de l'élaboration du matériau de base au calcul de structure en passant par les traitements intermédiaires qu'ils soient chimique, thermique ou mécanique. A cela on peut ajouter les difficultés liées à la chasse effrénée au surplus de poids qui mène à l'utilisation de nouveaux matériaux (comme par exemple les alliages de magnésium) ou encore à la diminution de l'épaisseur des pièces (par exemple les engrenages et pignons de boîtes de vitesses). Enfin, s'additionnent les contraintes purement industrielles liées à l'optimisation des procédés en termes de coûts et de facilité de mise en oeuvre.

Dans le cas de l'optimisation des traitements de surface, la réduction des dimensions et de la masse des pièces se trouvent être critiques et industriellement stratégiques. En effet, la géométrie toujours plus complexe des composants mécaniques pousse les traitements dans leurs derniers retranchements suite à des conditions aux limites ayant un impact direct sur les propriétés de mise en oeuvre (phénomènes de diffusion, précipitation, modification des états mécaniques). Dès lors qu'appelle-t-on surface pour une pièce de l'ordre du millimètre ? Comment maîtriser une efficacité de quelques dixièmes de millimètre sur de telles pièces ?

Outre les problèmes liés au traitement en lui-même, les propriétés recherchées peuvent également devenir problématiques avec par exemple l'apparition de déformations résiduelles pour ne citer qu'elles. La rectification de telles pièces devient alors coûteuse à la fois en termes de temps mais aussi d'économie, délicate pour ne pas dire un challenge supplémentaire.

L'optimisation du traitement de nitruration des aciers s'inscrit parfaitement dans cette problématique « matériau-procédé-application ». La nitruration est un traitement thermo-chimique de la surface des aciers entraînant, par diffusion d'azote, une forte augmentation des propriétés mécaniques superficielles telles que la résistance à la fatigue, à l'usure, à la fissuration (ténacité) ou encore à la corrosion. L'intérêt de ce traitement réside dans la forte augmentation du durcissement superficiel et le développement de contraintes résiduelles de compression. Il s'agit du traitement phare des pièces mécaniques destinées aux transmissions de puissance notamment dans les domaines de pointe tels que l'aéronautique ou les sports mécaniques.

La société Aubert & Duval du Groupe Eramet ainsi que les sociétés Messier-Dowty et Snecma du Groupe Safran cherchent à approfondir leurs connaissances quant au traitement de nitruration. Une étude financée par Aubert & Duval et finalisée en 2006 a permis de caractériser l'influence des éléments d'addition sur l'enrichissement en azote ainsi que le durcissement des couches nitrurées [GIN06]. Dans cette continuité, il est dorénavant souhaitable d'apporter de nouvelles connaissances sur le développement des contraintes et déformations résiduelles lors du traitement de nitruration et d'étudier le rôle des éléments d'alliage dans ce processus.

## 1.2 Objectifs de l'étude

Les contraintes résiduelles sont devenues un paramètre d'optimisation à part entière des propriétés mécaniques finales mais aussi des déformations résiduelles géométriques afin de limiter d'éventuelles rectifications ultérieures. Dans le cas de la nitruration, comme pour tout traitement thermo-chimique, il existe une étroite et complexe relation entre la microstructure initiale du matériau de base, les conditions de traitement et les propriétés mécaniques finales. Les gradients de dureté ainsi que de contraintes résiduelles ne peuvent être dissociés du phénomène de diffusion d'azote et du gradient de microstructure qui en résulte. Aussi est-il nécessaire de connaître, identifier et décrire les divers phénomènes qui interagissent en proche surface d'un matériau lors du traitement de nitruration.

L'origine des contraintes résiduelles est identifiée depuis quelques années. Il s'agit d'un chargement mécanique local de type variation de volume, lié à la précipitation de phases secondaires. Cependant, le développement et l'évolution de l'état de contraintes au cours du traitement restent mal connus et limités à quelques hypothèses phénoménologiques (relaxation des contraintes décrite par fluage, diffusion du carbone). L'optimisation des propriétés (résistance à la fatigue notamment) est dès lors considérablement limitée à une approche empirique sans aucune vision des phénomènes ayant un rôle direct sur l'état final de contraintes. Les évolutions microstructurales en fonction des conditions de nitruration, pourtant principale cause des déformations volumiques, ne semblent pas être considérées de manière suffisante.

Par ailleurs, dans le but de pouvoir prendre en compte les traitements de surface au sein des calculs de structure (notamment pour améliorer l'estimation des effets de bords), il est nécessaire de développer des modèles décrivant la diffusion, la précipitation et le chargement mécanique. D'autre part, ce type de modèle est très utile afin d'aider à comprendre l'interaction des phénomènes qui entrent en jeu lors du traitement de nitruration.

Les objectifs de l'étude sont donc de déterminer le rôle des éléments d'alliage vis-à-vis des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés, mais aussi de manière beaucoup plus générale d'approfondir les connaissances quant à la genèse et surtout l'évolution du champ de contraintes résiduelles au cours du traitement. Dans une première partie, une synthèse bibliographique du traitement de nitruration des aciers est réalisée afin de discerner les différentes problématiques qui existent concernant la genèse des contraintes résiduelles lors du traitement, qu'elles soient expérimentales ou numériques. Une deuxième partie est consacrée à l'influence des paramètres de nitruration (temps, température) et matériau sur l'évolution des propriétés mécaniques (durcissement et contraintes résiduelles) d'alliages industriels mais aussi synthétiques afin de se concentrer sur les principaux éléments d'alliage. En fonction de cette étude préliminaire, l'évolution de la microstructure au cours du traitement de nitruration sera caractérisée sur une nuance modèle servant de référence. Ce travail expérimental sera appuyé dans une troisième partie par le développement de la modélisation du traitement de nitruration en fonction des observations expérimentales. L'origine et l'évolution des contraintes résiduelles de nitruration seront enfin développées dans une quatrième partie au travers d'un bilan sur le traitement de nitruration des aciers.

# Synthèse bibliographique

## Sommaire

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>La nitruration : procédé et applications</b>	<b>4</b>
2.2.1	Procédé	4
2.2.2	Applications	5
<b>2.3</b>	<b>Microstructure d'une surface nitrurée</b>	<b>5</b>
2.3.1	Systèmes fer pur et Fe-M (M = Cr, V, Mo ...)	6
2.3.1.1	La couche de combinaison : diagramme d'équilibre fer-azote	6
2.3.1.2	La couche de diffusion : précipitation des nitrures MN (M = Cr, V, Mo ...)	8
2.3.2	Système Fe-C-M (M = Cr, V, Mo ...)	9
2.3.2.1	Diagramme d'équilibre fer-azote-carbone	10
2.3.2.2	L'état initial	11
2.3.2.3	La couche de diffusion : transformation des carbures en nitrures	12
2.3.2.4	Précipitation de la cémentite	13
<b>2.4</b>	<b>Diffusion - Gradient de composition chimique</b>	<b>15</b>
2.4.1	Diffusion de l'azote	15
2.4.2	« Excès » d'azote	16
2.4.3	Influence des paramètres procédé et matériau	17
2.4.4	Transformation des carbures	17
2.4.5	Diffusion du carbone	19
2.4.6	Croissance de la couche de combinaison	19
<b>2.5</b>	<b>Durcissement - Gradient de microstructure</b>	<b>21</b>
2.5.1	Généralité	21
2.5.2	Origine - Différences entre les systèmes Fe-N(-M) / Fe-N-C-M	22
2.5.3	Influence des paramètres procédé et matériau	25
2.5.4	Croissance/Coalescence - Précipitation Discontinue	26
2.5.5	Équations de germination-croissance-coalescence	26
<b>2.6</b>	<b>Les contraintes résiduelles de nitruration</b>	<b>27</b>
2.6.1	Généralité	27
2.6.2	Origine des contraintes de nitruration	28
2.6.3	Influence des paramètres procédé et matériaux	30
2.6.4	Analyse in-situ / refroidissement	30
2.6.5	Relaxation des contraintes résiduelles	31
2.6.5.1	Rôle de la microstructure - coalescence	32
2.6.5.2	Relaxation par fluage	32
2.6.5.3	Diffusion du carbone	33
2.6.6	Influence des contraintes sur la diffusion et la précipitation	34
<b>2.7</b>	<b>Modélisation du traitement de nitruration</b>	<b>34</b>
2.7.1	Diffusion / précipitation	35
2.7.2	Modélisation mécanique	39
<b>2.8</b>	<b>Bilan</b>	<b>46</b>
2.8.1	Étude expérimentale	46
2.8.2	Modélisation du traitement	48

## 2.1 Introduction

Ce chapitre consiste à faire un état des lieux des études réalisées sur le traitement de nitruration afin d'aboutir à une démarche d'étude des contraintes résiduelles. La nitruration suscite de grands intérêts, tant industriellement que scientifiquement, depuis plus d'un demi-siècle. Il s'agit d'un traitement dont les propriétés sont issues d'une étroite et complexe relation entre les phénomènes de diffusion, précipitation et chargement mécanique. Les origines et évolutions de ces propriétés au cours du traitement ou encore en service font toujours l'objet de nombreuses études et questionnements. La grande difficulté réside dans le fait de ne pouvoir isoler l'étude d'un paramètre ou phénomène vis-à-vis des autres, et ce du fait du caractère excessivement hétérogène d'une surface nitrurée, du nombre significatif de paramètres entrant dans les diverses problématiques et d'analyses in situ quasi impossible (limitées aux dix premiers micromètres). Ainsi dans les aciers, étudier la diffusion de l'azote, pourtant principe de base du traitement, ne peut se faire sans connaissances thermodynamiques (phases à l'équilibre) mais aussi microstructurales (cinétique des transformations de phases, germination-croissance-coalescence de précipités), ni sans se préoccuper de l'état mécanique qui en résulte (effet des contraintes sur la diffusion).

Ce chapitre va donc s'articuler de la manière suivante. Tout d'abord, le traitement de nitruration ainsi que ses applications seront définis dans une première partie. La seconde aura pour objectif de présenter la microstructure d'une surface nitrurée : origine et nature des phases présentes, morphologie des précipités. Dans une troisième partie, la diffusion et la cinétique de précipitation seront discutées. La quatrième partie sera consacrée à l'origine du durcissement et au gradient de microstructure. Les connaissances actuelles quant aux contraintes résiduelles de nitruration feront l'objet de la cinquième partie. Ce chapitre se conclura sur les problèmes de modélisation du traitement de nitruration pour la détermination des contraintes résiduelles.

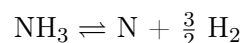
## 2.2 La nitruration : procédé et applications

### 2.2.1 Procédé

La nitruration est un procédé thermo-chimique qui consiste à faire diffuser des atomes d'azote en surface d'un acier [GLT96, LID08]. Elle se pratique pour des températures comprises entre 450°C et 590°C et des temps pouvant atteindre plus d'une centaine d'heures. Le traitement se termine par un refroidissement lent afin d'éviter les chocs thermiques générant des fissurations ainsi que de fortes distorsions. Il est à noter que la température de traitement est choisie principalement pour les raisons suivantes :

- suffisamment importante afin d'obtenir une dissociation satisfaisante de la molécule d'ammoniac ;
- inversement, suffisamment faible pour limiter la recombinaison des atomes d'azote sous forme de molécules de diazote  $N_2$  inertes ;
- inférieure à la température de revenu afin de limiter les modifications microstructurales, et donc conserver les propriétés souhaitées du matériau de base, notamment une bonne ténacité ;
- inférieure à la température d'austénitisation afin de rester dans le domaine ferrito-martensitique.

Cette étude se situe dans le cadre de la nitruration en phase gazeuse des aciers. Les pièces sont introduites dans un four pourvu d'une atmosphère nitrurante riche en ammoniac. L'azote atomique est obtenu par craquage catalytique de la molécule d'ammoniac à la surface de la pièce dont la réaction globale s'écrit :



Les paramètres du procédé, comme tout traitement thermo-chimique, sont :



- le temps de traitement  $t_N$  ;
- la température  $T_N$ , influençant les phénomènes de diffusion et les équilibres thermodynamiques ;
- le taux de dissociation  $\tau_N$  de l'atmosphère, défini comme la fraction de  $\text{NH}_3$  dissociée et recombinée en molécules  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  : plus il sera faible, plus le pouvoir nitrurant  $K_N = P_{\text{NH}_3}/P_{\text{H}_2}^{3/2}$  sera élevé. Ce paramètre est essentiel afin de contrôler l'activité de l'azote lors du traitement et donc réguler l'épaisseur et la composition de la couche nitrurée superficielle dite de combinaison (cf. §2.3.1.1). Pour ce faire, le renouvellement de l'atmosphère en ammoniac est ajusté en continu. La régulation de l'atmosphère est également possible par ajout d'ammoniac craqué ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) ou de diazote ( $\text{N}_2$ ).

Enfin, un paramètre très utilisé industriellement pour caractériser l'efficacité du traitement (étendue de la couche nitrurée) et faciliter les comparaisons se trouve être la « profondeur efficace » de nitruration. Elle est définie comme la profondeur pour laquelle la différence de dureté Vickers avec le matériau à cœur est de 100 HV [NOR75].

### 2.2.2 Applications

Le traitement de nitruration permet d'augmenter considérablement les propriétés superficielles des pièces traitées, comme la résistance à la fatigue, à l'usure, à la fissuration ou encore à la corrosion [JW79, LSB99, GM02, PMS03, BMA<sup>+</sup>08]. Il s'agit des conséquences de niveaux de dureté très élevés ainsi que d'une forte mise en compression de la surface nitrurée. La nitruration est une excellente option pour le traitement des roulements, engrenages, vilebrequins ou encore crémaillères.

D'autres points forts font de la nitruration une référence dans ce type d'applications liées aux transmissions de puissance comme [LER09] :

- les faibles variations dimensionnelles après traitement limitant les rectifications ultérieures à celles devant satisfaire les tolérances dimensionnelles de grandes précisions ;
- la réalisation sur pièce finie ;
- la stabilité thermique des propriétés mécaniques (durcissement et contraintes résiduelles).

Il est à noter que dans le cas des pièces fortement sollicitées en roulement ou encore dans le cas des flancs d'engrenages, la couche superficielle de combinaison est éliminée afin de réduire les risques d'écaillage et de fissuration de la surface [AES04]. Dans ce cas, des étapes supplémentaires de rectification s'avèrent nécessaires.

## 2.3 Microstructure d'une surface nitrurée

Quelle que soit la nuance de l'acier utilisée ainsi que le type de nitruration employée (bain de sel, ionique ou gazeuse), une surface nitrurée se caractérise toujours de la manière suivante (figure 2.1) :

- La couche de combinaison, également nommée couche blanche du fait de sa couleur après attaque chimique au nital 3 % (3 mL d'acide nitrique + 97 mL d'éthanol). L'épaisseur de cette couche est ajustée entre 0 et 50  $\mu\text{m}$  suivant les conditions de traitement. Elle est composée des nitrures de fer  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  et/ou  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ .
- La couche de diffusion qui peut s'étendre jusqu'à des profondeurs d'un millimètre. Suivant la nature des éléments présents, l'azote sera principalement en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique, ou combiné avec les éléments d'addition sous forme de nitrures intra- et intergranulaires.
- Le matériau à cœur non traité, de type trempé-revenu pour les aciers de nitruration de l'étude.

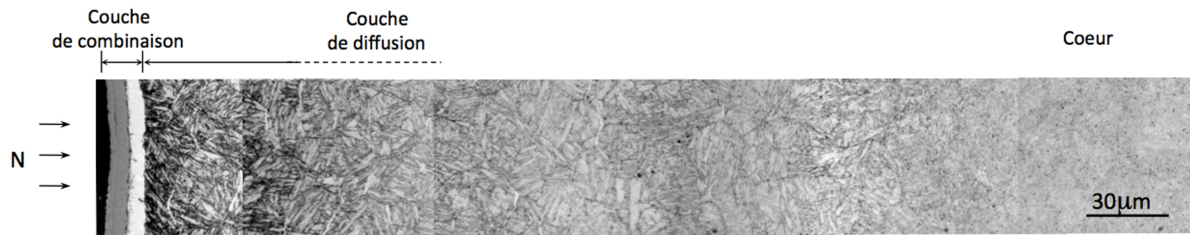


FIG. 2.1 – Micrographie optique de la surface nitrurée de la nuance 33CrMoV12-9,  $t_N = 48$  h,  $T_N = 520$  °C.

### 2.3.1 Systèmes fer pur et Fe-M (M = Cr, V, Mo ...)

De nombreuses études se placent dans des conditions *simples* de composition initiale afin de déterminer et comprendre les principaux phénomènes de diffusion-précipitation lors du traitement de nitruration. Ainsi le premier matériau d'étude est le fer pur. Il permet de caractériser la formation et les propriétés de la couche de combinaison. Par la suite, il devient intéressant et nécessaire d'y ajouter des éléments d'addition (chrome, vanadium, molybdène ...) afin d'étudier l'influence de ceux-ci sur les propriétés de la couche nitrurée et leur apport plus que bénéfique du fait de la précipitation de nitrures d'éléments d'alliage de type « MN ».

#### 2.3.1.1 La couche de combinaison : diagramme d'équilibre fer-azote

Dans le cas du fer pur, la nature des phases qui se forment lors du traitement peut être déterminée à l'aide du diagramme d'équilibre du système fer-azote (figure 2.2). Dans l'intervalle de températures préconisées pour le traitement de nitruration gazeuse, l'étude de ce diagramme indique une limite de solubilité de l'azote dans le fer très faible ( $< 0,1$  %m.), la présence de nitrures de fer  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> et  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N pour de fortes concentrations en azote :

- nitrure de fer  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> : structure de type perovskite et de groupe d'espace Pm3m. Il précipite dès les basses températures et possède un domaine d'existence qui s'étend de 19,3 à 20,6 %at. Son paramètre de maille évolue entre 0,3788 et 0,3803 nm [GOL67, GMMG77].
- nitrure de fer  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N : structure hexagonale de groupe P6<sub>3</sub>/mmc. L'important domaine de composition de cette phase (de 8,25 à 11 %m. à 450°C) entraîne une forte variation des paramètres de maille. Le paramètre  $a$  varie de 0,2667 à 0,2764 nm, le paramètre  $c$  de 0,4349 à 0,442 nm [GOL67, GMMG77].

La nature et composition des phases présentes, ainsi que l'épaisseur de la couche de combinaison dépendent du potentiel nitrurant à la surface de la pièce pendant le traitement. Pour cela, il est judicieux de faire référence au diagramme de Lehrer, dont un exemple est donné sur la figure 2.3. Ce diagramme relie les domaines d'existence des phases au pourcentage d'ammoniac NH<sub>3</sub> de l'atmosphère, au potentiel nitrurant noté  $N_p$  et à la température [LEH30]. En fonction des propriétés mécaniques souhaitées en proche surface, il est donc possible d'obtenir une surface monophasée, biphasée ou vierge de couche de combinaison, mais aussi d'éviter la formation de pores, néfastes dans le cas des problématiques de mécanique du contact [MTW<sup>+</sup>05, HSM08a].

Enfin, la couche de combinaison est reconnue pour augmenter les propriétés tribologiques et de résistance à la corrosion de la surface des aciers [RCM85, BCC86]. Le nitrure de fer  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> améliore la résistance à la fissuration. Le nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N est quant à lui responsable des bonnes propriétés tribologiques et de résistance à l'usure. Cependant, comme mentionné plus haut, la couche de combinaison est éliminée afin de réduire les risques d'écaillage et de fissuration de la surface dans le cas des pièces fortement sollicitées en roulement [AES04].

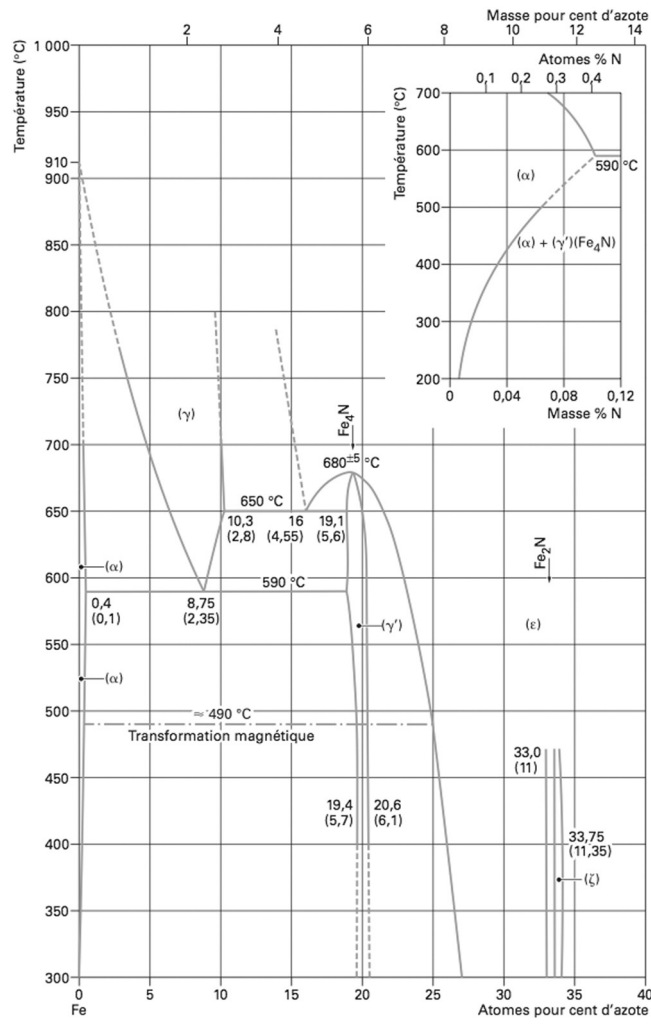


FIG. 2.2 – Diagramme d'équilibre du système fer-azote [HER].

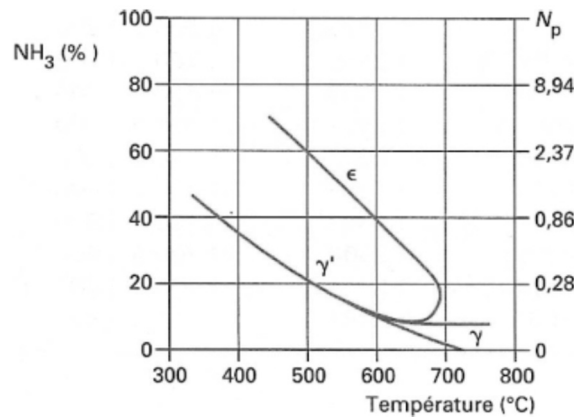


FIG. 2.3 – Diagramme de Lehrer du système fer-azote [LEH30].

### 2.3.1.2 La couche de diffusion : précipitation des nitrures MN (M = Cr, V, Mo ...)

Du fait d'une enthalpie standard de formation  $\Delta H_f$  des nitrures faible, l'azote présente une forte affinité pour les éléments d'addition en solution solide de substitution comme le chrome, le vanadium ou encore le molybdène (tableau 2.1). Ainsi lorsque la quantité d'azote dans le matériau est supérieure à la limite de solubilité dans le fer, il y a précipitation de nitrures MN isomorphes du nitrure de chrome CrN, tous les nitrures d'éléments d'alliage ayant une structure cristalline ainsi que des paramètres de maille similaires. Il est à noter que c'est la structure cubique du nitrure d'aluminium qui est stable au sein des couches nitrurées, structure qui précède la formation de la forme hexagonal notamment en présence de sulfure [SE03, MGMS03, BSEC04].

Phase	Structure Cristalline	Paramètres de maille (nm)	$\Delta H_f$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )
$\gamma$ -Fe <sub>4</sub> N	CFC	0,3791	-10,9	7241
$\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N	Hexagonal	a = 0,2695 c = 0,4362	-	7210
CrN	CFC	0,4149	-118	6178
VN	CFC	0,4169	-251	6083
Mo <sub>2</sub> N	CFC	0,416	-69,4	9477
AlN	CFC	0,412	-	3893
AlN	Hexagonal	a = 0,3104 c = 0,4965	-320	-

TAB. 2.1 – Caractéristiques de quelques nitrures présents au sein d'une couche nitrurée d'après [GOL67, JCP02].

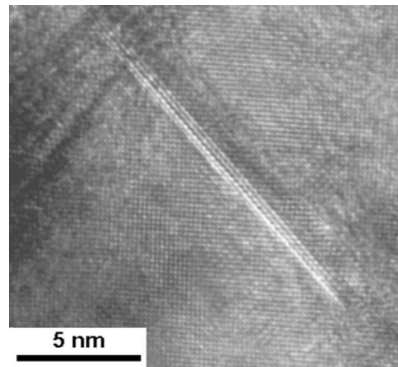


FIG. 2.4 – Nitrure de type MN : plaquette semi-cohérente au sein de la matrice ferritique. Micrographie haute résolution par microscopie électronique en transmission [SJE04].

De nombreuses études ont mené à la caractérisation de ces nitrures [PS68, MGJ72, JAC73, JAC76, LSF77, RHHJ86, CBC<sup>+</sup>00, MGMS03, NYAU03, SE03, GaARW<sup>+</sup>03, SJE04, GTD<sup>+</sup>06, DHSM08, CBH<sup>+</sup>09]. La précipitation aboutit à des plaquettes intragranulaires semi-cohérentes d'une dizaine de nanomètres de diamètre pour seulement quelques couches atomiques d'épaisseur (figure 2.4). Elle est initialement précédée par la formation de zone de Guinier-Preston, suivie d'une croissance en relation de Baker-Nutting avec la matrice :  $(001)_{MN} // (001)_{\alpha}$ ,  $[110]_{MN} // [100]_{\alpha}$  (figure 2.5). Les précipités se présentent à 90° les uns des autres comme le montre la figure 2.6. Il en résulte avec la matrice ferritique un faible désaccord de paramètres de maille dans les plans parallèles (001) ( $\approx 2\%$ ), mais un écart conséquent suivant les directions [001] de l'ordre de 44 % [SLM89].

De nombreux auteurs rapportent également la présence d'une précipitation qualifiée de « discontinue » dans les systèmes Fe-N-M [SGM02, SGM04, aPJE04, HSM05b, GTD<sup>+</sup>06, DSZM08, HSM09]. Elle est mise en évidence après attaque chimique par des zones relativement foncées

par rapport au reste de la surface nitrurée (figure 2.7.a). Cette précipitation se révèle être de type lamellaire initiée aux joints de grains, alternant lamelles de nitrures d'éléments d'alliage et lamelles de ferrite (figure 2.7.b).

Enfin, la couche de diffusion est responsable des propriétés de résistance en fatigue et d'usure des pièces nitrurées [MRC<sup>+</sup>83]. En effet, cette précipitation de nitrures d'éléments d'alliage entraîne une forte augmentation du durcissement (cf. §2.5) ainsi qu'une mise en compression de la surface (cf. §2.6).

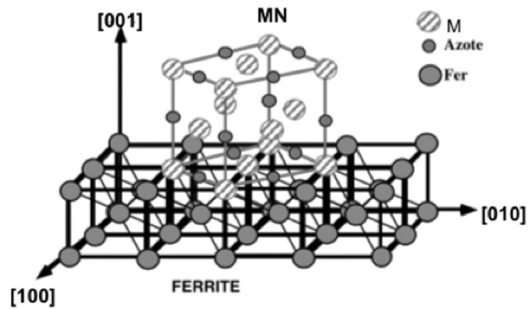


FIG. 2.5 – Schématisation de la relation de Baker-Nutting entre nitrures semi-cohérents et matrice ferritique [GIN06].

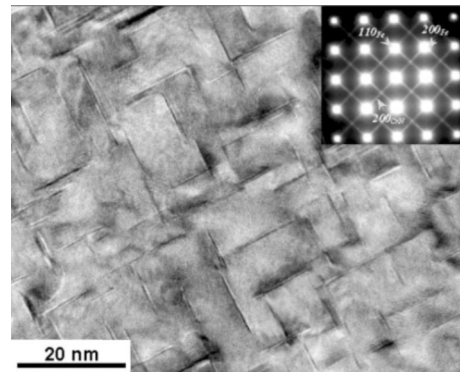


FIG. 2.6 – Orientation à 90° des nitrures de type MN : plaquettes semi-cohérentes en relation de Baker-Nutting avec la matrice ferritique. Micrographie par microscopie électronique en transmission [SJE04].

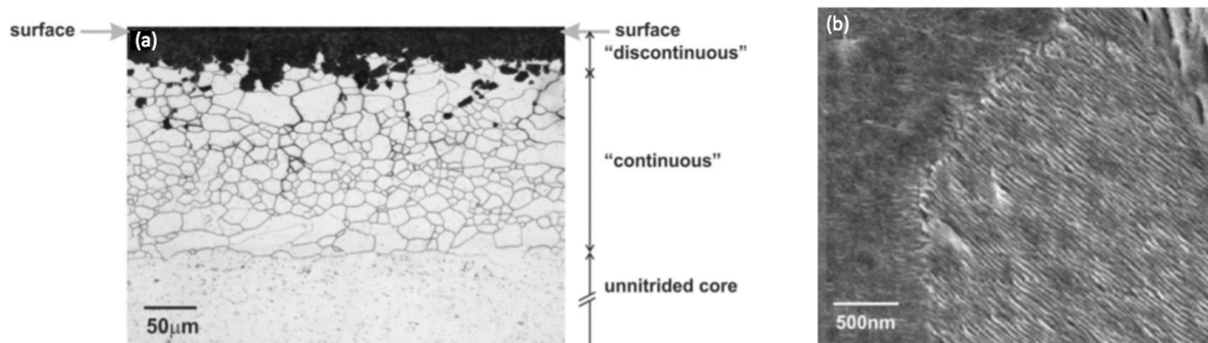


FIG. 2.7 – (a) Coupe transverse d'un échantillon binaire Fe-4% m.V nitruré 10 h à 580 °C mettant en évidence la précipitation discontinue (zone noire). (b) Micrographie par microscopie électronique à balayage révélant la morphologie lamellaire de la précipitation discontinue [HSM05b].

### 2.3.2 Système Fe-C-M ( M = Cr, V, Mo ...)

Un élément important doit être ajouté à la composition des nuances de nitruration : le carbone. Cet élément apporte des modifications non négligeables à la microstructure que cela soit avant (structure martensitique trempé-revenu dans le cadre de notre étude) ou pendant le traitement de nitruration (diffusion).

### 2.3.2.1 Diagramme d'équilibre fer-azote-carbone

L'étude du diagramme d'équilibre à 565 °C du système fer-carbone-azote présenté sur la figure 2.8 indique les points suivants :

- la solubilité du carbone dans la ferrite est quasi nulle (de l'ordre de 0,0075%*m.*) ;
- existence de domaines d'équilibre se caractérisant par la présence de cémentite en plus des nitrures de fer présentés précédemment (cf. §2.3.1.1) ;
- une solubilité de l'azote dans la cémentite de l'ordre de 0,05%*m.* ;
- une solubilité du carbone dans le nitrure de fer  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> faible (< 0,2%*m.*) ;
- un important domaine d'existence du carbo-nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

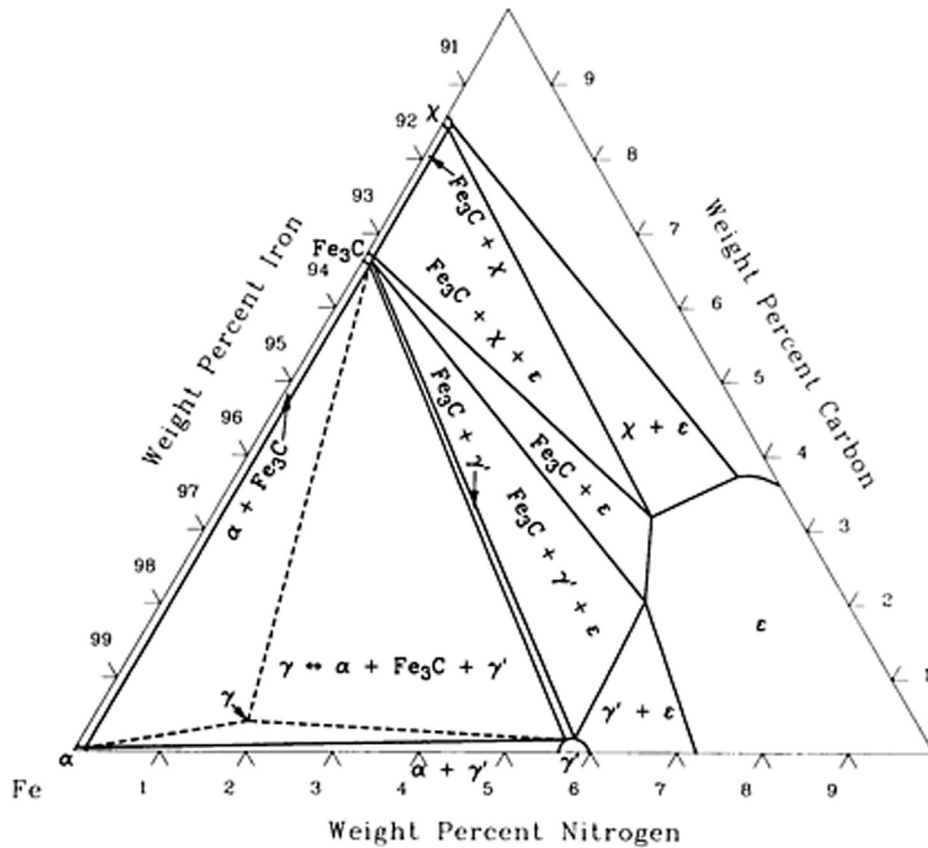


FIG. 2.8 – Diagramme d'équilibre du système fer-azote-carbone. Coupe isotherme à 565°C [ASM02].

Dans le cas des aciers, du fait du nombre important de constituants (chrome, vanadium, molybdène ...), la connaissance et détermination des diagrammes d'équilibre s'avèrent plus complexes. Il est généralement indispensable d'utiliser les différentes données thermodynamiques disponibles sur les différents systèmes binaires et ternaires des éléments présents, rassemblées au sein de bases de données telles que celles de *SGTE Solution Data Base* [SGT], et d'utiliser des programmes dédiés aux calculs thermodynamiques basés sur la minimisation des énergies de Gibbs. Le logiciel de calcul *Thermo-Calc*, utilisé dans cette étude, en est un exemple [THE]. Toutefois l'utilisation de ce type d'outil nécessite quelques précautions, comme garder en tête que les calculs sont réalisés à l'équilibre thermodynamique ou encore connaître la métallurgie liée à la problématique étudiée afin de pouvoir garder un œil critique sur les résultats et modifier en état de cause le système thermodynamique considéré. Ce type de programme est également développé sous forme d'*API (Application Programming Interface)*, disponible sous différents langages (C, Fortran, Matlab), afin de pouvoir construire des interfaces directement intégrées aux

programmes de calculs des utilisateurs. Ceci procure une souplesse de programmation et d'utilisation non négligeable permettant de réaliser des calculs thermodynamiques automatisés tout en s'affranchissant de la version *Classic* (ou encore manuelle) plus que contraignante. Cette interface sera également utilisée lorsque la modélisation du traitement de nitruration sera présentée.

### 2.3.2.2 L'état initial

En fonction de la composition du matériau de base et des traitements avant nitruration, la présence de carbone modifie l'état initial du matériau. La stabilité du carbone avant et pendant le traitement de nitruration est plus qu'importante puisqu'il va entrer en compétition avec les atomes d'azote et modifier ainsi la thermodynamique et les cinétiques du traitement.

L'étude se place dans le cas de la nitruration gazeuse d'alliages de fer contenant du carbone à hauteur de 0,30 %m. La nuance phare pour ce type de traitement est le 33CrMoV12-9, dont la composition normalisée est rappelée dans le tableau 2.2 et les caractéristiques mécaniques à température ambiante dans le tableau 2.3 [GM02].

Nuance (Spéc. Européenne)	Eléments (%m.)					
	C	Cr	Mo	V	Mn	Si
33CrMoV12-9	0,29 - 0,36	2,80 - 3,30	0,70 - 1,20	0,15 - 0,35	0,40 - 0,70	0,10 - 0,40

TAB. 2.2 – Composition chimique de la nuance 33CrMoV12-9 [GM02].

Temp. de Revenu (°C)	Dureté HV50	Caractéristiques de traction			Résilience Charpy J/cm <sup>2</sup>	Ténacité K <sub>IC</sub> MPa√m
		Rm (MPa)	Rp 0,2 (MPa)	Allogement (%)		
625 - 650	≤400	1180 - 1280	≥ 1000	≥ 15	≥ 70	≥ 100
640	375	1235	1060	18	140	154
620	405	1310	1140	18	125	134

TAB. 2.3 – Propriétés mécaniques à température ambiante de la nuance 33CrMoV12-9 pour différentes températures de revenu [GM02].

Ces alliages subissent différents traitements thermiques avant nitruration (trempe et revenu) afin de leur conférer des caractéristiques mécaniques à cœur suffisantes suivant les applications envisagées (résistance en fatigue, ténacité dans le cas des pièces destinées aux transmissions de puissance fortement sollicitées). L'état métallurgique initial se caractérise par une précipitation fine et dispersée de carbures d'éléments d'alliage de type Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et/ou VC principalement [LOC98, GIN06]. Le tableau 2.4 donne quelques caractéristiques de ces carbures.

Ces carbures peuvent être substitués par du fer, chrome, molybdène, vanadium, ce qui tend à les stabiliser. Ils précipitent d'une part aux joints de grains sous forme allongée mais aussi aléatoirement dans les grains sous forme globulaire. Il peuvent être décrits comme des ellipsoïdes de révolution de longueur inférieure au micromètre avec un diamètre d'une centaine de nanomètres [LOC98, SEN02, GIN06]. Un exemple de calcul thermodynamique dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 à la température de revenu de 620 °C est donné dans le tableau 2.5. La composition chimique utilisée est celle spécifiée dans le tableau 2.2 ci-dessus (moyenne de chaque intervalle). Ce type de calcul pour les aciers est corrélé par les résultats expérimentaux [GIN06].

Les éléments d'alliage sont donc présents sous deux formes : en solution solide de substitution dans la matrice ferritique, et en substitution au sein des carbures de revenu. Il est à noter qu'en présence d'aluminium, celui-ci sera entièrement en solution solide de substitution puisqu'il s'agit d'un élément non carburigène.

Phase	Structure Cristalline	Paramètres de maille (nm)	$\Delta H_f$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )
$\alpha$ -Fe	CC	0,28664	-	7875
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	CFC	1,066	-68,5	6953
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Orthorhombique	a = 0,70149 b = 1,2153 c = 0,4532	-178	6877
VC / V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	CFC	0,41655-0,41310	-102	5259
Fe <sub>3</sub> C	Orthorhombique	a = 0,5091 b = 0,67434 c = 0,45260	-11	7675

TAB. 2.4 – Caractéristiques de différents carbures rencontrés au sein d’aciers de nitruration [GOL67, JCP02].

		Phase $\Phi_i$			
		$\alpha$ -Fe	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	VC	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
%at. M $\Phi_i$	%mol.	93,62	5,62	0,57	0,18
	%m.	94,54	4,94	0,38	0,14
	Fe	97,68	34,41	0,01	15,58
	C	0,00	20,69	47,28	30,00
	Cr	1,12	37,05	1,47	48,70
	V	0,02	0,00	43,24	2,31
	Mo	0,07	7,78	7,96	0,48
	Mn	0,58	0,07	0,04	2,93
Si	0,52	0,00	0,00	0,00	

Nuance (Spéc. Européenne)	Eléments (%m.)					
	C	Cr	Mo	V	Mn	Si
33CrMoV12-9	0,295	3,05	0,95	0,25	0,55	0,25

TAB. 2.5 – Exemple de calculs thermodynamiques avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 revenue à 620 °C. La composition choisie correspond à la moyenne du tableau 2.2.

### 2.3.2.3 La couche de diffusion : transformation des carbures en nitrures

Le paragraphe §2.3.2.2 a montré que les éléments d’alliage sont présents sous deux formes avant nitruration : en solution solide de substitution dans la matrice ferritique, et en substitution au sein des carbures de revenu. Cependant, l’azote présente une affinité plus importante pour les éléments d’alliage que le carbone, se traduisant par une différence d’enthalpie standard de formation d’une centaine de kJ.mol<sup>-1</sup> (figure 2.9). Ainsi deux modes de précipitations des nitrures d’éléments d’alliage coexistent et sont en compétition. Le premier est la précipitation des nitrures semi-cohérents issus de la solution solide de substitution, précipités présentés au paragraphe §2.3.1.2. Le deuxième mode de précipitation correspond à la transformation des carbures de revenu en carbo-nitrures incohérents M(N,C) [LMG86, LBSC97].

Les carbures servent de sites de germination et de croissance aux nitrures incohérents. Les nitrures sont de type globulaire intergranulaire ou intragranulaire, de taille plus petite que les carbures (< 50 nm) [LOC98]. Cette diminution de taille est supposée provenir d’une perte de fer lors de la transformation [LMG86]. En effet, dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9, les compositions chimiques des carbures et nitrures sont identiques pour les éléments vanadium (3 at.%), molybdène (6 at.%) et manganèse (3 at.%) ; par contre le nitrure possède une quantité de chrome (56 at.%) supérieure au carbure pour une quantité de fer (31 at.%) qui a diminué (variation de 11 et 12 at.% respectivement) [SEN02, GIN06]. Dans le cas des carbures de vanadium VC, leur transformation donne naissance à des carbo-nitrures M(C,N) isomorphes du nitrure CrN, de



mêmes caractéristiques que les carbures originels (morphologie, position, composition) [SEN02]. Ils sont relativement minoritaires puisque leur fraction molaire est de l'ordre de 0,6 %mol. dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 [GIN06].

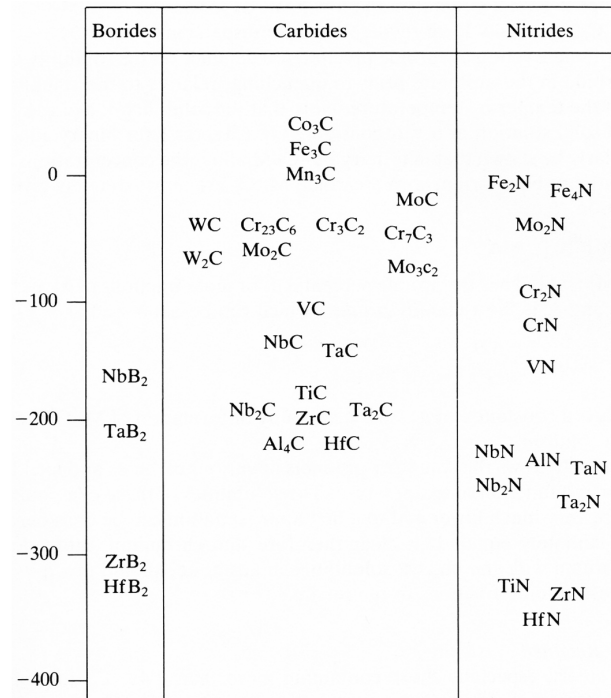


FIG. 2.9 – Enthalpie de formation (kJ.mol<sup>-1</sup>) de quelques carbures, nitrures et borures [PE92].

D'autre part, les nitrures incohérents précipitent suivant une disposition particulière dite « chapelet » (figure 2.10). La figure 2.11 présente schématiquement le mécanisme de transformation proposé par Locquet [LOC98] : les premiers germes de nitrures se forment à l'interface précipité/matrice et croient vers l'intérieur du carbure, et s'accompagnent d'un appauvrissement en éléments d'alliage du carbure. La structure du carbure disparaissant, les nitrures croient dans le réseau cubique centré de la ferrite en relation de Bain. Les germes finissent par coalescer pour devenir progressivement incohérents avec la matrice tout en gardant leur orientation initiale.

Enfin aucune précipitation discontinue n'est observée. Ceci est attribué à un épingleage des joints de grains du fait d'une précipitation de carbures intergranulaires et une structure de type martensitique à l'état initial [SEN02, aPJE04].

#### 2.3.2.4 Précipitation de la cémentite

La transformation des carbures en nitrures incohérents décrite ci-dessus s'accompagne d'un relargage de carbone présent initialement dans les carbures. Ce carbone libéré est alors susceptible de diffuser soit vers la surface du matériau, ce qui entraîne une décarburation de la pièce, soit vers le cœur de l'échantillon au niveau du front de diffusion de l'azote [LMG82, LA04, TYU<sup>+</sup>05, HRRS04]. De manière générale, le carbone ségrège aux anciens joints de grains d'austénite de la couche de diffusion et précipite sous forme de cémentite alliée M<sub>3</sub>C, en relation dite de Bagaryatskii avec la matrice ferritique : (100)<sub>M<sub>3</sub>C</sub> // (0-11)<sub>α</sub>, (010)<sub>M<sub>3</sub>C</sub> // (0-1-1)<sub>α</sub>, (001)<sub>M<sub>3</sub>C</sub> // (211)<sub>α</sub> [GIN06].

Par ailleurs, après attaque chimique au nital, la cémentite se révèle aux joints de grains sous forme de fins liserés blancs parallèles à la surface de nitruration (figure 2.12) [MJ82]. La précipitation est plus ou moins dense en fonction de la diffusion des atomes de carbone. Cette orientation s'avère reliée à l'état plan de contraintes axisymétriques qui se développe au cours de la nitruration [TBSB05].

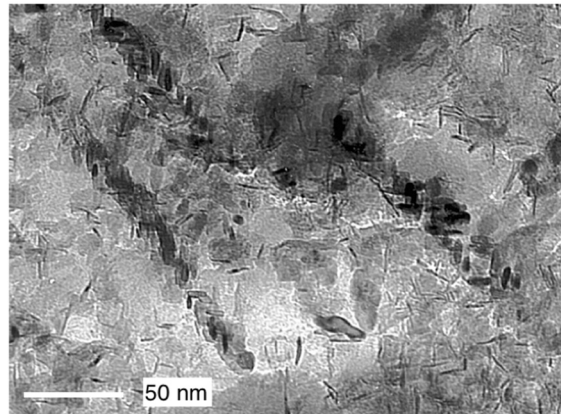


FIG. 2.10 – Précipitation dite en « chapelet » des nitrides incohérents issus de la transformation des carbures de revenu. Micrographie au microscope électronique en transmission de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h entre 500 et 600 °C [LOC98].

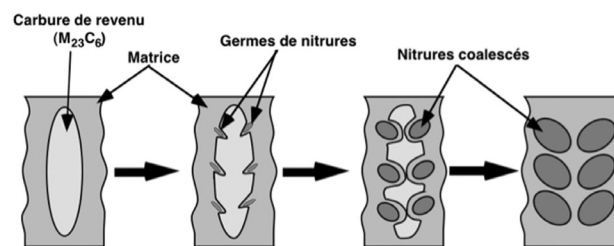


FIG. 2.11 – Schématisation de la séquence de précipitation en chapelet [LOC98].

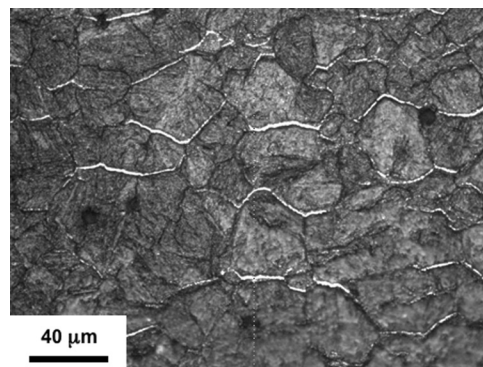


FIG. 2.12 – Cémentation intergranulaire apparaissant sous formes de fins liserés blancs parallèles à la surface nitrurée après attaque chimique au nital 3 %.

## 2.4 Diffusion - Gradient de composition chimique

La description de la microstructure d'une surface nitrurée a permis d'introduire les différentes problématiques thermochimiques faisant du traitement de nitruration un sujet complexe dans la compréhension des phénomènes physiques. La diffusion de l'azote est le phénomène majeur du traitement. En fonction de la composition du matériau de base, il est nécessaire de prendre en compte la précipitation de nouvelles phases ainsi que la compétition entre les différents éléments susceptibles de diffuser. Par ailleurs, les cinétiques de précipitation ont certainement une influence lors du traitement de nitruration, notamment en présence de carbone.

### 2.4.1 Diffusion de l'azote

Un exemple de profils d'azote d'une surface nitrurée est donné sur la figure 2.13. Il se caractérise par un important enrichissement en azote sur les trente premiers micromètres correspondant à la couche de combinaison constituée des nitrures de fer  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ . A l'interface entre la couche de combinaison et de diffusion ( $z = 30 \mu\text{m}$ ), la fraction d'azote chute brutalement, puis décroît quasi linéairement dans la couche de diffusion avant de chuter de nouveau au front de diffusion ( $z = 850 \mu\text{m}$ ). Le niveau du palier de diffusion est fonction de la quantité d'azote réagissant avec les éléments d'alliage (cf. §2.4.2). Comme le montre la figure 2.13, la fraction de nitrures d'éléments d'alliage est maximale en début de couche de diffusion et décroît de façon similaire au profil d'azote jusqu'au matériau à cœur [LBSC97, SJE04].

La diffusion de l'azote peut être décrite par les lois conventionnelles de la diffusion établies par Fick [PHI00] (cf. §2.7). Plusieurs difficultés apparaissent dans la description et compréhension de ce phénomène :

- la connaissance des coefficients de diffusion de l'azote dans les différentes phases présentes. Ceci est d'autant plus vrai pour la description de la couche de combinaison où de fines couches de nitrures de fer se développent. Dans le cas de la couche de combinaison, une diffusion de l'azote dans le fer est seulement considérée [RMCS83, TBDG97, HSM07].
- la prise en compte des équilibres thermodynamiques avec la précipitation des nitrures. En effet, les éléments en solide solide d'insertion ayant une mobilité plus importante que ceux présents en solution solide de substitution (figure 2.14), il y a formation de précipités dès que la limite de solubilité est atteinte. Les lois de diffusion ne suffisent alors plus et les aspects thermodynamiques doivent être pris en compte [LJ75]. Dans le cas du fer pur, le diagramme d'équilibre fer-azote apporte toutes les informations requises, concernant notamment les limites des domaines de stabilité [TBDG97]. Le problème se complique lorsque des éléments d'alliage sont présents, favorisant la précipitation de nitrures MN. Les diagrammes d'équilibre sont alors beaucoup plus complexes et nécessitent des calculs thermodynamiques importants [GaARW<sup>+</sup>03]. Il est ainsi indispensable d'avoir recours à des logiciels de calcul de type *Thermo-Calc* [BS92].
- la cinétique de précipitation des nitrures. Par exemple, un temps d'incubation est généralement constaté avant la formation de la couche de combinaison [RMCS83]. Il s'agit également de pouvoir distinguer (pour les calculs principalement) la quantité d'azote qui diffuse de celle qui participe à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage. Il s'agit là d'une problématique importante afin de pouvoir tenir compte des vitesses de précipitation [KJ06] et aboutir à la description de la distribution des précipités dans un volume élémentaire. Ce point devient majeur en présence de carbone avec la compétition entre carbures et nitrures (cf. §2.4.4).
- la diffusion aux joints de grains. Les joints de grains représentent des chemins préférentiels de diffusion et entrent donc en compétition avec la diffusion en volume notamment favorisée par l'affinité des atomes d'azote avec les éléments d'alliage en solution solide dans la matrice ferritique [PHI00, PRI06]. Ce point n'a jamais été pris en compte si ce n'est lors

d'observations expérimentales à l'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion (cf. §2.4.6).

- l'influence de l'état de contraintes sur la diffusion. Du fait des difficultés rencontrées pour prédire le développement des contraintes résiduelles de nitruration, ce point n'est jamais pris en considération. Toutefois il a déjà été observée l'influence d'un état de contraintes post-traitement sur la diffusion [HRRS04]. Plus les contraintes résiduelles de compression sont faibles avant traitement, plus la diffusion des atomes d'azote diminue. Ce phénomène est également maîtrisé industriellement, la surface des pièces étant rectifiée afin de diminuer l'écaillage de la surface.
- l'homogénéisation de la diffusion, ou en d'autres termes la prise en compte des hétérogénéités microstructurales aux différentes échelles macro- et microscopiques d'une surface nitrurée [DL00]. Il s'agit de problèmes et méthodes inspirés de ceux rencontrés en mécanique des matériaux hétérogènes [MUR91]. Ces méthodes permettent par exemple d'exprimer le coefficient de diffusion d'un élément dans une phase en tenant compte de la fraction volumique de la phase siège de la diffusion, de la fraction volumique des secondes phases ainsi que de la morphologie de ces phases (précipités sphériques, elliptiques ...).

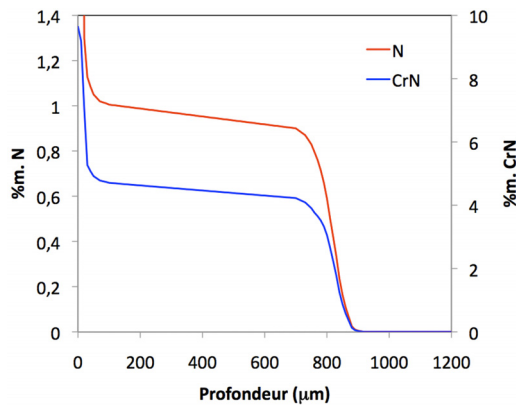


FIG. 2.13 – Exemple d'un profil d'azote d'une surface nitrurée, analysé par microsonde à balayage, ainsi que de la fraction massique correspondante de nitrides CrN d'après *Thermo-Calc*. Cas d'une nuance modèle Fe-0,35%*m.C*-2,93%*m.Cr* nitrurée 100 h à 550 °C.

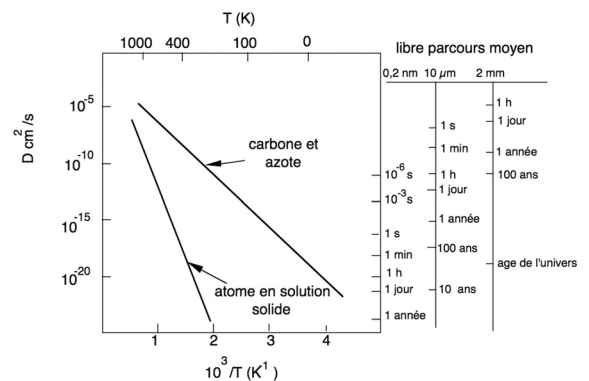


FIG. 2.14 – Comparaison des vitesses de diffusion des atomes en solution solide d'insertion et de substitution [JAC73].

### 2.4.2 « Excès » d'azote

De nombreuses études ont mis en évidence une quantité d'azote très importante en surface des aciers après nitruration [JAC73, SLM89, MS89, SGM04, HSM05b, HSM05a, HSM06, GTD<sup>+</sup>06, HSM07, HSM08b, CBH<sup>+</sup>09]. En effet, la fraction d'azote est supérieure à celle théorique si tous les éléments d'alliage sont supposés avoir réagi avec les atomes d'azote, à laquelle il faut ajouter la fraction en solution solide dans la matrice. Deux théories sont avancées afin d'expliquer cet « excès » observé.

La première, et la plus répandue, est proposée par Mittemeijer *et al.* à partir d'expériences d'absorption isotherme d'azote pour différentes nitrurations et revenus post-nitruration, suivies de mesures du poids des différents échantillons. Cette théorie consiste à considérer de l'azote dit mobile et immobile :

- Azote immobile : atomes ayant réagi avec les éléments d'alliage pour former les nitrides MN, et piégés à aux interfaces précipités/matrice.

- Azote mobile : atomes en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique. Cette solution solide augmente au voisinage des précipités suite aux déformations volumiques imposées par la précipitation qui engendrent une distorsion du réseau cristallin de la ferrite.

Dans le cas de la deuxième théorie proposée, il est question d'une substitution des éléments d'alliage par des atomes de fer au sein des nitrures MN à partir d'une certaine fraction d'azote. Des observations ont été réalisées en microscopie électronique en transmission [GTD<sup>+</sup>06] ainsi que par sonde atomique tomographique [DLH<sup>+</sup>05, JDHD08]. Cette substitution, pouvant atteindre les 30 %at., permettrait ainsi d'augmenter la fraction molaire des nitrures et par conséquent la quantité d'azote superficielle. Par ailleurs, Ginter a trouvé une fraction atomique de fer en substitution dans les nitrures plus faible après revenu post-nitruration qu'après nitruration. Cette observation s'accompagne d'une diminution de la fraction d'azote en surface, qui s'explique par la perte de fer en substitution au sein des nitrures. Il est à noter que ces résultats expérimentaux sont corrélés par les calculs thermodynamiques *Thermo-Calc*.

Ces deux théories sont toujours sujettes à discussions (notamment du fait des diverses techniques employées) même si en réalité rien ne permet de privilégier l'une plutôt que l'autre, aboutissant finalement à un compromis entre une origine purement thermo-chimique et une autre microstructurale.

### 2.4.3 Influence des paramètres procédé et matériau

Une étude des paramètres procédé a été menée lors de l'étude de Ginter [GIN06]. Elle a montré les influences suivantes, par études d'alliages binaires fer-chrome et ternaires fer-chrome-carbone :

- le potentiel de nitruration n'a que très peu, voir aucune influence sur l'enrichissement en azote d'une surface nitrurée. Une fois que la couche de combinaison est formée, celle-ci fixe la fraction massique en azote à l'interface avec la couche de diffusion.
- la température active la diffusion des atomes d'azote et la profondeur de nitruration augmente. Conclusion prévisible puisque la diffusion est un phénomène thermiquement activé. La fraction d'azote au sein de la couche de diffusion n'évolue que très peu avec la température.
- le temps de traitement active la diffusion d'azote et augmente la profondeur de nitruration. Ici encore, le résultat est prévisible d'après les lois de la diffusion. Il n'influe que faiblement sur la teneur superficielle en azote.

Par ailleurs, l'azote ayant une grande affinité pour les éléments d'alliage, la nature de ceux-ci engendre naturellement des modifications cinétiques [LJ75, SEY69]. Ainsi le titane et le vanadium ont une forte interaction avec l'azote, le chrome donne un comportement intermédiaire et enfin l'aluminium présente une faible interaction, se traduisant par des profils de concentration dont le front de diffusion est plus ou moins diffus. L'étude de Ginter sur des alliages industriels met en évidence que le chrome et l'aluminium ont le plus d'influence sur l'enrichissement en azote [GIN06]. Du fait du caractère nitrurigène des éléments d'alliage, une augmentation de leur fraction engendre une augmentation de la teneur en azote mais également une diminution de la profondeur de diffusion.

Enfin, un revenu post-nitruration à flux nul en azote a pour conséquence la poursuite du traitement. En effet, il a été mis en évidence une diminution de la teneur en azote superficielle associée à un gain en profondeur [BAR92, GIN06]. Ce résultat est interprété par une perte en atomes de fer des nitrures d'éléments d'alliage au cours du revenu, libérant ainsi des atomes d'azote libres de diffuser.

### 2.4.4 Transformation des carbures

Comme vu précédemment au paragraphe §2.3.2.3, une fraction de la quantité initiale d'éléments d'alliage se trouve en substitution au sein de carbures de revenu  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  ou MC. Du

fait du caractère nitruvigène des éléments d'addition, ces carbures se transforment en nitrures incohérents MN. La cinétique de diffusion des atomes d'azote est alors en compétition avec la cinétique de transformation des carbures.

La comparaison entre les profils d'azote d'alliages binaires fer-chrome et ternaires fer-chrome-carbone indique une augmentation de la diffusion, d'autant plus significative que la température de traitement augmente et que la fraction d'éléments d'alliage diminue (figure 2.15).

Pour une fraction initiale de carbone, plus la fraction d'éléments d'alliage sera faible, plus ceux-ci seront piégés initialement par les carbures. Lors du traitement de nitruration, la cinétique de diffusion étant plus importante que la cinétique de transformation des carbures en nitrures, l'azote est donc susceptible de diffuser plus en profondeur au sein de la surface. Inversement, plus la quantité d'éléments d'addition est forte, plus les atomes d'azote réagissent avec les éléments d'addition en solution solide en proche surface, plus les cinétiques de diffusion et transformation s'équilibrent. Les atomes d'azote diffusent d'autant plus aux interfaces carbures/matrice.

Ces déductions sont corrélées par des observations expérimentales montrant la présence de carbures non totalement transformés au sein de surfaces nitrurées même pour des temps relativement longs [LMG86, LBSC97, GTD<sup>+</sup>06]. Une étude menée par Calliari *et al.* a également montré la diminution de la cinétique de diffusion de l'azote d'échantillons dont la surface a été préalablement décarburée [CDR<sup>+</sup>06].

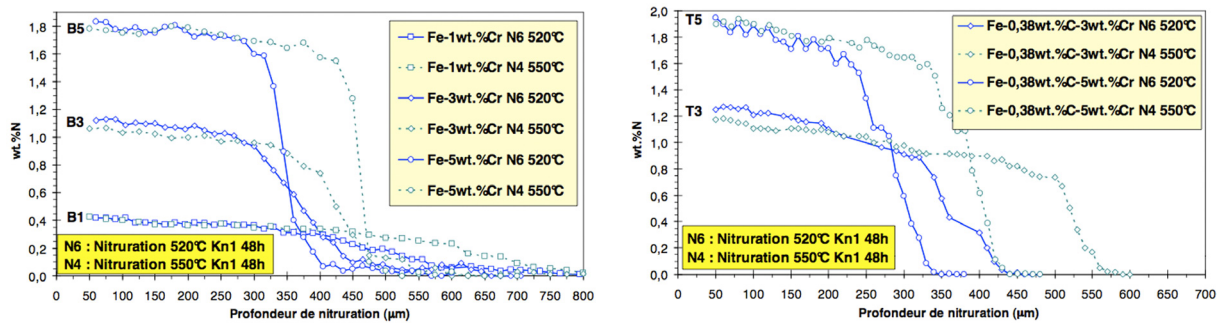


FIG. 2.15 – Profils d'azote par analyses en microsonde à balayage d'alliages binaires fer-chrome et ternaires fer-chrome-carbone nitrurés 48 h à 520 et 550 °C [GIN06].

Par ailleurs, la transformation des carbures en nitrures apparaît complexe et peu considérée dans la littérature. Elle semble être un couplage entre précipitation de nitrures et dissolution en ferrite [LMG86, LBSC97, GTD<sup>+</sup>06]. En effet, la quantité de fer en substitution des éléments d'alliage dans les nitrures se trouve inférieure à celle initialement présent dans les carbures. De plus, dans le cas d'une transformation intergranulaire, le carbone libéré dans la matrice doit entraîner à proximité immédiate une précipitation de cémentite aux joints de grains.

Enfin, Maugis et Gouné ont proposé un modèle de germination-croissance-coalescence de carbonitrures de vanadium [MG05]. Il repose sur diverses hypothèses comme la forme sphérique des précipités, une solution idéale de carbures VC et nitrures VN, une germination homogène, une croissance limitée par la diffusion des atomes de vanadium et enfin la prise en compte de l'effet Gibbs-Thomson (gradient de composition à l'interface précipité/matrice fonction du rayon de précipité). Ils ont ainsi montré la germination-croissance initiale de nitrures de vanadium. Lorsque l'azote est totalement consommé de la solution solide, il est remplacé par des atomes de carbone, pour aboutir à un carbonitrure de vanadium.

Ce type de modèle est très intéressant afin de pouvoir décrire et prendre en compte dans les calculs de diffusion la transformation des carbures en nitrures (différencier l'azote qui diffuse de celui qui sert à la précipitation), mais aussi pour prédire la taille des précipités. Une démarche similaire s'applique pour traiter la dissolution de précipités [PDAR08]. Cependant ce type de démarche demande une étude relativement importante tant expérimentalement que nu-

mériquement, puisque divers phénomènes doivent être couplés : la diffusion des atomes d'azote, la précipitation de nitrures, la dissolution de carbures en ferrite et cémentite, et bien évidemment la diffusion des atomes de carbone qui en résulte. Il serait même intéressant de pouvoir traiter de l'influence des contraintes sur la précipitation au travers d'un terme de transport supplémentaire dans l'équation de diffusion des éléments légers (cf. §4.4.2.4).

### 2.4.5 Diffusion du carbone

Les paragraphes précédents mettent en évidence l'importance de la présence de carbone. Les atomes, relâchés au sein de la matrice, sont libres de diffuser soit vers la surface de la pièce, soit vers le cœur du matériau [LMG82, LA04, NYAU03, HRRS04]. Un exemple de profil de carbone est donné sur la figure 2.16.

Une décarburation en proche surface est généralement observée. Elle se traduit soit par un enrichissement en carbone de la couche de diffusion et une forte baisse de la fraction de carbone au niveau de l'interface avec la couche de combinaison, soit une baisse générale de la fraction de carbone au sein de la couche de diffusion. Ceci dépendra de l'atmosphère de nitruration décarburente ou non, comme lors d'une nitruration plasma [HRRS04].

Par ailleurs, un enrichissement en carbone est obtenu au voisinage du front de diffusion de l'azote. En effet, suite au gradient de potentiel chimique de l'azote, le carbone migre dans des zones où son potentiel chimique est plus faible [LJ75, LMG82]. Le carbone précipite de manière générale sous forme de cémentite alliée aux joints de grains dans la couche de diffusion (cf. §2.3.2.4). Ces observations sont parfaitement corrélées par des calculs thermodynamiques *Thermo-Calc* qui prévoit une précipitation de cémentite dans la couche de diffusion (figure 2.17). La répartition de cette précipitation dépend de la fraction de carbone et devient maximale au voisinage de l'enrichissement en carbone.

La figure 2.17 fait également apparaître un point intéressant et peu souligné quand il s'agit notamment d'étudier les contraintes résiduelles de nitruration (cf §2.6.5.3) : l'augmentation de la fraction de carbures de revenu au voisinage du front de diffusion due à l'enrichissement en carbone entre 700 et 800  $\mu\text{m}$  de profondeur. Aucune observation expérimentale n'a été faite à ce sujet. Ce point a son importance puisque les cinétiques de précipitation peuvent ainsi évoluer au cours du traitement de nitruration en fonction de la diffusion des éléments légers. Le front de diffusion de l'azote, en constante modification, s'avère en outre une zone cruciale dans la compréhension du traitement de nitruration.

Enfin, pour toutes ces raisons, la diffusion du carbone est absente des modélisations du traitement (cf. 2.7).

### 2.4.6 Croissance de la couche de combinaison

Jusqu'à présent, il a été essentiellement discuter des évolutions thermochimiques au sein de la couche de diffusion, zone la plus importante de la surface. Afin de terminer cette section, il est important de donner quelques informations concernant la formation de la couche de combinaison puisqu'elle fixe la teneur en azote en début de couche de diffusion.

L'étude des diagrammes d'équilibre révèle que les nitrures de fer  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  possèdent des domaines d'équilibre importants en fonction de la teneur en azote et carbone, mais aussi une plus ou moins grande solubilité de ces éléments dans chacune de ces phases (cf. §2.3.1 et §2.3.2). De nombreux travaux ont fait l'objet de l'étude de la couche de combinaison, les raisons principales étant que le fer pur nitruré est le système le plus simple à étudier et que la couche de combinaison conditionne le développement de la zone de diffusion [GMMG77, SM90, TBDG96, MS97, BGM01, SOM04]. En fonction des conditions de traitement (température et potentiel de nitruration), la couche de combinaison va être monophasée ou biphasée. Pour cela, il est intéressant de se référer au diagramme de Lehrer (cf. §2.3.1). Après un temps d'incubation, l'évolution de la couche de combinaison peut se décrire de la manière suivante (figure 2.18) [HSM08a, HSM09] :

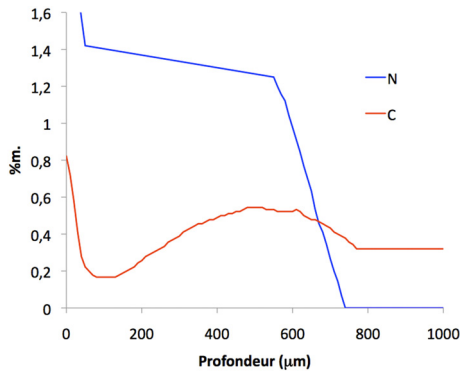


FIG. 2.16 – Exemple d'un profil de carbone d'une surface nitrurée obtenue par évaporation de copeaux. Cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 550 °C. [BAR92]

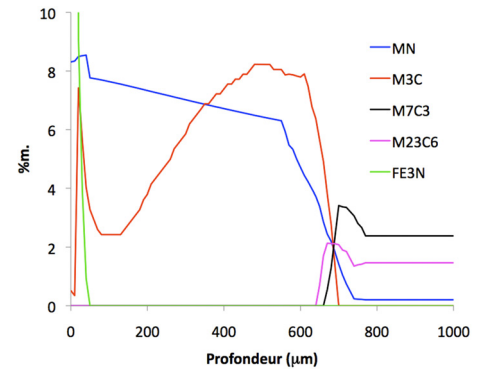


FIG. 2.17 – Calculs thermodynamiques (*Thermo-Calc*) correspondant à la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 550 °C. Les profils d'azote et de carbone sont ceux de la figure 2.16.

- diffusion préférentielle de l'azote aux joints de grains et germination de nitrures de fer.
- précipitation de nitrures d'éléments d'alliage dans le cas d'un système plus complexe. Peu d'éléments d'alliage se substituent aux atomes de fer au sein des nitrures  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ .
- les grains de ferrite sont progressivement transformés à partir des joints de grains jusqu'à former une couche de nitrures de fer en proche surface.
- suivant les conditions de traitement (typiquement un potentiel nitrurant élevé), des germes de nitrures  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  peuvent apparaître avant la formation complète d'une couche de nitrures  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ .
- formation de pores si les conditions thermodynamiques favorisent la recombinaison des atomes d'azote en molécules  $\text{N}_2$ .
- lors de refroidissement relativement long à flux nul en azote, une réorganisation de la couche de combinaison est observée. Le nitrure de fer  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  est consommé au bénéfice du nitrure  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ . Les couches correspondantes ont alors une épaisseur qui diminue et augmente respectivement [LLM06]. De manière générale, l'épaisseur de la couche  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  diminue également du fait d'un domaine de stabilité qui se restreint lorsque la température diminue, libérant ainsi des atomes d'azote susceptibles d'à nouveau diffuser [SM90].

Alors que dans le cas du fer pur ou des systèmes binaires il est considéré un équilibre local aux interfaces  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}/\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  et  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}/\alpha\text{-Fe}$  [SM95, AG06], le cas des aciers, donc en présence de carbone, est plus complexe avec des compositions qui évoluent au cours du traitement [MRC<sup>+</sup>83, RCM85, KMR86, SCSM90, RAT09]. La distinction physique des couches de nitrures  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  n'est plus aussi nette, les couches s'interpénétrant l'une dans l'autre. Ceci est expliquée en fonction de la teneur en carbone de la proche surface qui, si elle est importante, favorisera alors le nitrure  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  du fait d'une solubilité importante du carbone dans cette phase. Par ailleurs, il peut s'agir également d'une transformation de cémentite (issue de la transformation des carbures en nitrures dans les premiers instants du traitement) en  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  suite aux ressemblances cristallographiques de ces deux phases [MSC<sup>+</sup>80].

D'autre part, des ramifications de la couche de combinaison peuvent être visibles aux joints de grains à l'interface avec la couche de diffusion. Ceci suggère une diffusion préférentielle de l'azote aux joints de grains de ces zones, en accord avec la formation et croissance de la couche de combinaison discutées ci-dessus. Ce phénomène semble d'autant plus favorisé que la quantité de carbone en surface est faible [CDR<sup>+</sup>06].



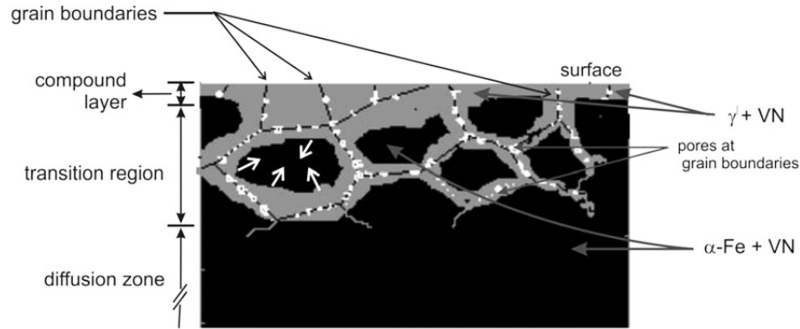


FIG. 2.18 – Schéma de la formation de la couche de combinaison dans le cas d'un alliage Fe-4% m.V. La couche de combinaison (nitrures de fer + VN) est représentée en gris, les joints de grains par une ligne noire, les pores en blanc et les directions de croissance par des flèches blanches [HSM09].

Enfin, en fonction de l'évolution de la teneur en azote au sein de la couche de combinaison, les paramètres de maille et coefficients de dilatation des nitrures de fer évoluent au cours du traitement [SvdPSM89, LLMK04, LJK04, GLM08]. Ils sont regroupés dans le tableau suivant (tableau 2.6).

Phase	a (nm)	c (nm)	$\alpha$ ( $\cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ )
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$	$0,37988 + 14,82 \cdot 10^{-4} (c_N - 20)$	-	$7,62 \pm 0,75$
$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ ou $\epsilon\text{-FeN}_y$ ( $0,33 < y < 0,47$ )	$0,44652 + 0,6851 \cdot y$	$0,42433 + 0,3903 \cdot y$	$1,5386 \cdot c_N - 26,1699$ ( $24 < c_N < 30$ )

TAB. 2.6 – Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique des nitrures de fer  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ .  $c_N$  correspond au pourcentage atomique d'azote des nitrures [SvdPSM89, LLMK04, LJK04, GLM08].

## 2.5 Durcissement - Gradient de microstructure

La première conséquence de la nitruration est l'augmentation non négligeable de la dureté superficielle d'une pièce. Cette section va présenter les raisons de ce durcissement après traitement. Le but est également de bien mettre en évidence les différences avec l'origine des contraintes résiduelles. Même si les évolutions se corrént généralement, il s'agit de deux phénomènes bien distincts.

### 2.5.1 Généralité

Les mécanismes de durcissement ont pour objectifs d'adapter la limite d'élasticité d'un matériau afin de lui conférer des caractéristiques mécaniques compatibles avec les propriétés de mise en forme des pièces et les sollicitations mécaniques en service. Il s'agit de trouver un bon compromis entre résistance aux déformations plastiques (ou ductilité), résistance à la rupture (ou fragilisation) et ténacité.

La limite d'élasticité correspond à l'activation du mouvement des dislocations, c'est-à-dire des déformations plastiques irréversibles. Adapter la limite d'élasticité revient alors à interagir sur le mouvement des dislocations. Les mécanismes de durcissement consistent à introduire au sein d'un matériau des discontinuités du réseau cristallin qui entravent le déplacement des dislocations

dans leurs plans de glissement [PIC78]. Suivant l'échelle d'observation, ces obstacles sont obtenus par :

- d'autres dislocations (écrouissage) ;
- des solutions solides d'atomes en insertion ou substitution ;
- des précipités de secondes phases ;
- des interfaces ou joints de grains ;
- des transformations, les effets précédents étant plus ou moins accentués en fonction de la température de transformation.

La nitruration se place principalement dans le cas d'un durcissement structural par précipitation de secondes phases, à savoir les nitrures d'éléments d'alliage MN. Le freinage des dislocations résulte alors du franchissement des précipités. L'énergie nécessaire à ce franchissement dépend de plusieurs paramètres tels que la nature de l'interface précipité/matrice, la taille des particules, leur distribution volumique [ADPQ87, TS] :

- dans le cas de précipités incohérents, le franchissement fait intervenir un mécanisme de contournement de type Orowan (figures 2.19.a et 2.19.c) avec création de boucles de dislocations suivant un mécanisme de Frank-Read. L'augmentation de la cission critique de contournement  $\Delta\tau_{cont}$  est alors proportionnelle à la racine carrée de la fraction volumique de précipités et inversement proportionnelle au diamètre moyen :

$$\Delta\tau_{cont} \approx \mu \cdot b \cdot \frac{y^{1/2}}{d_p} \quad (2.1)$$

avec  $\mu$  le module de cisaillement de la matrice,  $b$  le vecteur de Burgers,  $y$  la fraction volumique de précipités et  $d_p$  le diamètre moyen des précipités.

- dans le cas de précipités cohérents, le franchissement se fera principalement par cisaillement des particules (figures 2.19.b et 2.19.d). L'augmentation de la cission critique de cisaillement, en négligeant l'énergie de surface de la marche créée sur la particule, s'écrit :

$$\Delta\tau_{cis} \approx \frac{\gamma_p^{3/2}}{\Gamma^{1/2} \cdot b} \cdot d_p^{1/2} \cdot y^{1/2} \quad (2.2)$$

avec  $\gamma_p$  l'énergie par unité de surface interne créée par le cisaillement et  $\Gamma$  la tension de ligne de la dislocation.

L'évolution et la compétition entre ces deux mécanismes en fonction du diamètre moyen des précipités et de leur fraction volumique sont résumées sur la figure 2.20. L'étude du durcissement structural se fait donc au travers de la caractérisation de la morphologie des précipités, notamment leur taille, et leur fraction volumique.

### 2.5.2 Origine - Différences entre les systèmes Fe-N(-M) / Fe-N-C-M

Les profils de dureté d'une couche nitrurée se présentent généralement avec un maximum de dureté en proche surface, qui diminue lorsqu'on s'en éloigne, pour chuter au niveau à cœur au voisinage du front de diffusion (figure 2.21). Toutes les études concernant la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage lors de la nitruration s'accordent sur le rôle prépondérant des nitrures semi-cohérents de taille nanométrique quant au fort durcissement observé après traitement. Trois études apportent des éléments supplémentaires sur l'origine du durcissement [LOC98, SEN02, GIN06].

Sennour a caractérisé le durcissement par nano-indentation et les évolutions de taille et fraction volumique de nitrures en fonction de la profondeur par microscopie électronique en transmission dans des alliages binaires fer-chrome [SEN02]. Il a mis en évidence une fraction volumique

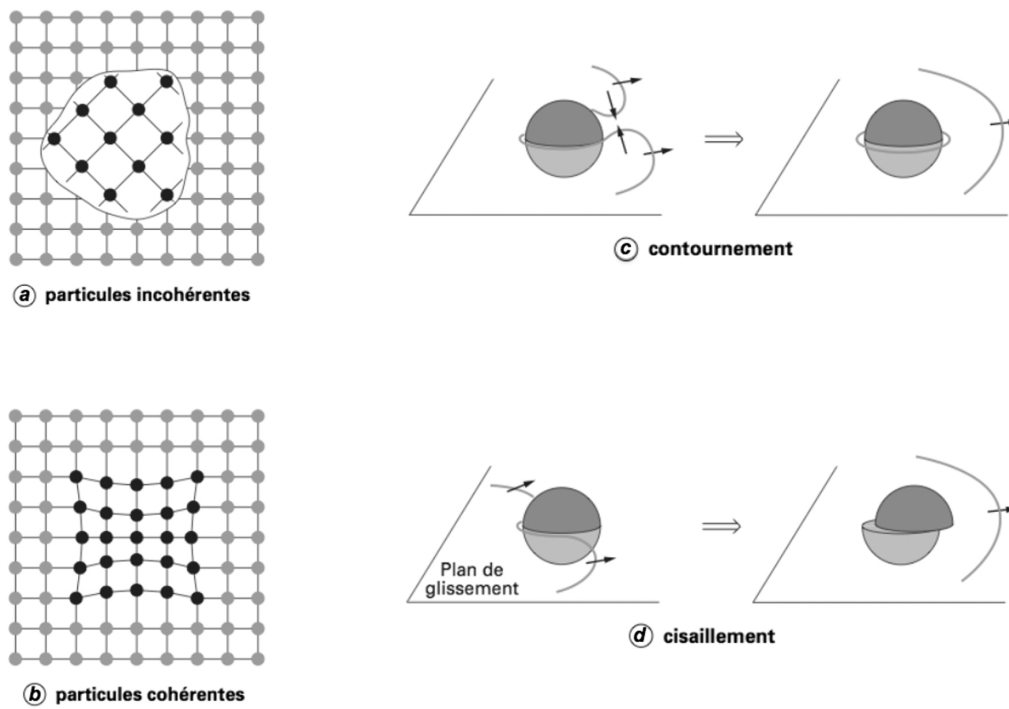


FIG. 2.19 – Schémas de la nature de l'interface entre précipités et matrice et du mode de franchissement des particules par les dislocations [TS].

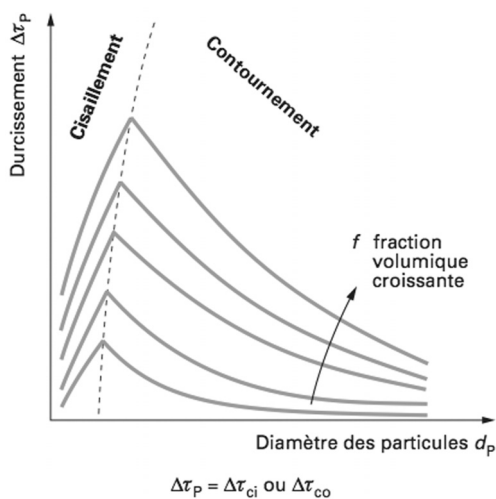


FIG. 2.20 – Evolution et compétition entre les mécanismes de cisaillement et de contournement de précipités en fonction de leur taille moyenne et de leur fraction volumique [TS].

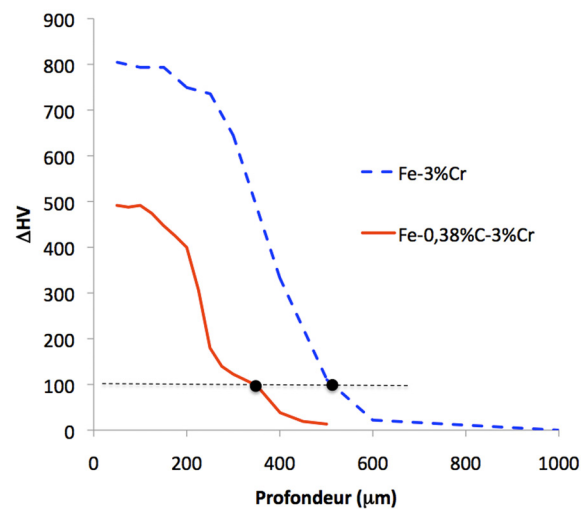


FIG. 2.21 – Filiation de dureté du binaire Fe-3%Cr et ternaire Fe-3%Cr-0,38%Cr-0,38%C nitrurés 48 h à 520 °C [GIN06]. Les profondeurs efficaces de nitruration sont indiquées par des points noirs.

de nitrures qui décroît avec la profondeur et inversement une augmentation du diamètre moyen des nitrures, d'autant plus importantes que la quantité de chrome augmente (tableau 2.7). Les précipités sont donc plus volumineux avec une densité moins importante en profondeur qu'en surface. Dans le cas de la nuance Fe-3%Cr, la forte densité de précipités associée à une faible fraction volumique à une profondeur de 100  $\mu\text{m}$  correspond à la zone de précipitation discontinue. Le front de diffusion d'azote se trouve de plus à une profondeur d'environ 320  $\mu\text{m}$  pour cette nuance. À partir de ces mesures, il a conclu à un franchissement des précipités par un mécanisme de contournement de type Orowan. Ces observations corrélaient l'évolution du durcissement avec la profondeur. Il suggère également que l'augmentation de la taille des précipités en fonction de la profondeur est due à une diminution du flux d'azote, favorisant la croissance de précipités existant au détriment de la germination. Les précipités sont plus volumineux pour une composition en chrome de 3 %m. du fait d'une activité des atomes d'azote plus importante, la germination/croissance des précipités se faisant durant la même séquence. Dans le cas du 1 %m., cette séquence est plus étalée dans le temps comme le suggère la variation de l'écart type.

$z$ ( $\mu\text{m}$ )	Fe-1%Cr			Fe-3%Cr		
	100	300	400	100	300	400
$\emptyset$ (nm)	11,4	15,2	18	4,95	16	27,8
$\sigma$	0,35	0,3	0,26	0,15	0,27	0,27
$N$ ( $10^5$ PP/ $\mu\text{m}^3$ )	1,8	1,1	0,34	18	1,6	0,25
$y$ (%)	1,22	0,91	0,77	0,7	3,6	0,9

TAB. 2.7 – Caractérisation par microscopie électronique en transmission de la précipitation des nitrures CrN au sein d'alliages binaires Fe-1%Cr et Fe-3%Cr nitrurés 14 h à 555 °C [SJE04]. Avec  $z$  la profondeur,  $\emptyset$  le diamètre de précipités,  $\sigma$  l'écart type sur les mesures de diamètres,  $N$  et  $y$  la densité et la fraction volumique de précipités respectivement.

Locquet a réalisé une étude semblable sur la nuance 33CrMoV12-9 [LOC98]. Il a pu caractériser par microscopie électronique en transmission la taille et la fraction volumique des nitrures semi-cohérents et incohérents en fonction de la profondeur (tableau 2.8). Ces observations montrent une légère augmentation du diamètre moyen de précipités avec la profondeur ainsi qu'une diminution de leur fraction volumique. L'évolution en fonction de la profondeur est moins marquée que dans le cas d'alliages binaires nitrurés. Il a noté une fraction volumique de nitrures incohérents 3,5 fois plus forte que celle des nitrures semi-cohérents. Par ailleurs, il arrive à la conclusion d'un franchissement des précipités par mécanismes de contournement pour les nitrures incohérents et de cisaillement pour les nitrures semi-cohérents du fait de leur diamètre moyen plus faible. En comparant deux temps de nitruration de 50 et 100 h, il a mis en évidence une augmentation du diamètre moyen de précipités de l'ordre de 50 % conduisant à une diminution de la dureté d'environ 200HV dans ce cas. Enfin du fait de leur fraction volumique plus importante, les nitrures incohérents apportent une contribution plus importante au durcissement, de l'ordre de 70 % pour une nitruration de 50 h. Cette contribution diminue à 50 % après 100 h.

Par comparaison du durcissement d'alliages binaires fer-chrome et ternaires fer-chrome-carbone (figure 2.21), Ginter a mis en évidence que l'augmentation du durcissement est principalement due à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage MN semi-cohérents issus de la solution solide d'éléments d'alliage dans la matrice [GIN06]. De plus, des expériences de décarburation corrélaient l'influence de la teneur en éléments d'alliage de la solution solide : plus elle est importante, plus le durcissement est important.

Le durcissement est donc dû à une précipitation de nitrures d'éléments d'alliage de taille nanométrique. Les différentes études montrent qu'il sera d'autant plus important que la fraction volumique de nitrures sera forte, et que la fraction d'éléments d'alliage en solution solide dans la matrice est importante. De manière générale, le durcissement augmente avec la fraction volumique de nitrures et la diminution de la taille des précipités.

z ( $\mu\text{m}$ )	$t_N = 50 \text{ h}$				$t_N = 100 \text{ h}$			
	Incohérent		Semi-cohérent		Incohérent		Semi-cohérent	
	$\emptyset$ (nm)	y (%)	$\emptyset$ (nm)	y (%)	$\emptyset$ (nm)	y (%)	$\emptyset$ (nm)	y (%)
0	6,6	5,4	6,3	1,5	9,6	5,4	9,5	1,6
100	7,8	5,2	6,3	1,5	-			
200	7,8	2,9	6,3	1,5	12,0	5,2	9,5	1,6
300	-		6,3	0,06	-			
400	-				11,6	3,6	9,5	1,6
600	-				-		9,5	0,06

TAB. 2.8 – Caractérisation par microscopie électronique en transmission de la précipitation des nitrures MN au sein de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 50 et 100 h entre 500 et 550 °C [LOC98]. Avec  $z$  la profondeur,  $\emptyset$  le diamètre équivalent de précipités,  $y$  la fraction volumique de précipités.

### 2.5.3 Influence des paramètres procédé et matériau

L'étude menée par Ginter sur l'influence des paramètres procédé et matériau sur le durcissement est prise comme référence [GIN06]. De manière générale, l'évolution du durcissement est directement reliée à la fraction de nitrures d'éléments d'alliage, et par conséquent à l'évolution de la teneur en azote. Ainsi il est constaté que :

- le potentiel de nitruration n'a que très peu, voir pas d'influence sur le durcissement d'une surface nitrurée, si ce n'est au travers de la formation de la couche de combinaison et donc du flux d'azote à l'équilibre à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion. Ainsi Barralis a observé une augmentation de la dureté maximale en surface avec le potentiel de nitruration [BCC86].
- le temps de traitement n'a que très peu d'influence sur le durcissement en proche surface. Cependant, plus le temps augmente, plus la diffusion d'azote augmente, plus la profondeur efficace de nitruration augmente. Par réaction des atomes d'azote avec les éléments d'alliage, le durcissement des zones peu ou pas affectées précédemment par le traitement augmente.
- la température activant la diffusion de l'azote, la profondeur efficace de nitruration augmente et le durcissement en profondeur augmente comme dans le cas du temps de nitruration. Cependant, la température a de manière générale une influence plus marquée sur l'évolution du durcissement en proche surface : plus elle augmente, plus la dureté a tendance à diminuer, supposant l'activation de phénomènes de coalescence de précipités.

Les éléments d'alliage ont également une influence non négligeable sur le durcissement, celui-ci étant directement relié à la fraction volumique de nitrures d'éléments d'alliage. Plus la teneur en éléments d'addition augmente, plus l'enrichissement en azote est important. Par conséquent le durcissement augmente et une diminution de la profondeur efficace de nitruration est observée. Comme pour l'enrichissement en azote, la nature des éléments d'alliage a son importance [LJ75, SEY69]. Ainsi le titane engendre un durcissement plus important que le vanadium, lui même plus important que celui du chrome, qui est plus important que l'aluminium. Dans le cas des alliages industriels, Ginter a montré l'apport de l'aluminium sur le durcissement malgré une interaction qualifiée de faible avec l'azote [GIN06]. L'avantage de l'aluminium vient du fait qu'il ne participe pas à la précipitation des carbures de revenu et se trouve donc entièrement en solution solide de substitution dans la matrice ferritique. Il participe alors uniquement à la formation de nitrures MN semi-cohérents nanométriques fortement durcissants.

Enfin, un revenu post-nitruration indique de manière générale la poursuite de la diffusion d'azote (cf. §2.4.3). Soit une légère baisse, soit aucune modification n'est observée dans le durcissement des couches nitrurées. Ginter interprète cela par une compétition entre une diminution de la taille des précipités suite à la perte de fer avec une coalescence de ces mêmes précipités [GIN06]. Aussi d'après le paragraphe précédent, on peut envisager une diminution de la fraction

volumique de nitrures d'éléments d'alliage suite à la perte de fer avec comme conséquence une diminution du durcissement.

#### 2.5.4 Croissance/Coalescence - Précipitation Discontinue

Le traitement de nitruration étant réalisé pour des températures comprises entre 500 et 590 °C, et pour des temps relativement longs (~100h), les propriétés mécaniques peuvent être sensibles au phénomène de coalescence de précipités comme l'indique l'évolution du durcissement en fonction des conditions de traitement, notamment de la température.

Dans le cas des alliages binaires Fe-M nitrurés, la coalescence est de deux sortes [DSZM08]. La première correspond à une coalescence classique ou « continue » des précipités : croissance des gros précipités au détriment des plus petits. La deuxième est une coalescence « discontinue » avec le développement d'une structure lamellaire. La prépondérance d'un type de coalescence va dépendre de la teneur en élément d'alliage : continue jusqu'à 2 %m., discontinue au delà de 10 %m., les deux coexistants dans cet intervalle. Ceci entraîne généralement une diminution du niveau de dureté en proche surface comparée au reste de la couche de diffusion. Sennour a mis en évidence une dureté similaire pour un alliage Fe-3%Cr du fait d'une précipitation de nitrures semi-cohérents nanométriques qui présentent une importante densité volumique et ce malgré une précipitation discontinue dominante [SJE04].

En ce qui concerne les alliages à base de carbone, la précipitation discontinue n'est pas observée. Il s'agit de la conséquence d'un épinglage des joints de grains par les carbures intergranulaires avant traitement (cf. §2.3.2.3). Par ailleurs, Locquet a mis en évidence une augmentation de la taille des nitrures lorsque le temps de traitement augmente, qui induit une diminution du durcissement superficiel [LOC98]. Cependant, les nitrures conservent toujours une taille plus faible en surface qu'en profondeur, supposant un effet de croissance de précipités homogènes durant le traitement et sur toute la surface nitrurée. En comparant aux systèmes binaires [SJE04, CBH<sup>+</sup>09], la présence de carbone semble stabiliser la taille et la croissance des nitrures d'éléments d'alliage. La cinétique de transformation des carbures en nitrures semble jouer un rôle intéressant quant à l'évolution de la microstructure : plus elle sera lente (basse température et fraction d'éléments d'alliage faible), plus la cinétique de transformation sera l'étape limitante par rapport à la cinétique de croissance des nitrures déjà formés.

#### 2.5.5 Équations de germination-croissance-coalescence

Afin de faciliter les discussions suivantes, il est nécessaire de rappeler les équations de base qui définissent la théorie classique de *germination-croissance-coalescence*. Elle fournit en effet tous les outils afin de déterminer la distribution en taille des précipités, leur nombre ainsi que leur fraction volumique [MG05, PDAR08]. Seules les équations principales utiles à la discussion sont données.

**Germination** : En supposant des précipités de forme sphérique et une germination homogène, le nombre de précipités par unité de volume  $N$  et de rayon  $R$  est donné par la loi classique de germination en régime non-stationnaire :

$$\frac{dN}{dt} = N_o \cdot Z \cdot \beta^* \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (2.3)$$

avec  $N_o$  le nombre de site de germination par unité de volume,  $Z$  le facteur de Zeldovich,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\tau$  le temps d'incubation nécessaire à l'apparition d'un germe stable,  $\beta^*$  et  $\Delta G^*$  la fréquence d'absorption des atomes de l'élément  $A$  considéré et l'énergie de Gibbs respectivement correspondant à l'apparition d'un germe de rayon critique  $R'$ .

Le rayon critique de germination est donné par l'expression suivante :

$$R' = R^* + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{kT}{\pi\gamma}} \quad \text{pour} \quad \Delta G(R') = \Delta G^* - kT \quad (2.4)$$

Ces relations expriment le nombre de germes par unité de temps qui ont atteint le rayon critique de germination  $R^*$  et qui sont suffisamment stables pour effectivement croître dans le temps.

**Croissance (Dissolution)** : La croissance d'un précipité est contrôlée par la diffusion de l'élément  $A$  considéré en solution dans la matrice vers l'interface précipité/matrice. Ainsi la variation par unité de temps du rayon d'un précipité s'exprime par les équations de Zener en régime non-stationnaire comme suit :

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{croiss.} = \frac{D}{R} \cdot \frac{X - X^i}{\alpha \cdot X^p - X^i} \quad (2.5)$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion de l'élément  $A$ ,  $X$  la fraction en solution solide dans la matrice,  $X^i$  la fraction à l'équilibre à l'interface précipité/matrice,  $X^p$  la fraction atomique de  $A$  au sein du précipité, et  $\alpha$  le rapport entre le volume molaire des atomes de la matrice par celui de l'élément  $A$ .

La fraction  $X^i$  à l'interface précipité/matrice est déterminée à partir de l'effet Gibbs-Thomson sur la concentration à l'équilibre à cette interface. Il consiste à décrire la dépendance de la fraction à l'interface précipité/matrice en fonction de la courbure du précipité. En considérant un précipité stœchiométrique  $A_xB_y$ , on a alors :

$$(X_A^i(R))^x \cdot (X_B^i(R))^y = K_{A_xB_y} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot (x+y) \cdot v_{at}^p}{R \cdot kT}\right) \quad (2.6)$$

avec  $X_M^i(R)$  la concentration de l'élément  $M$  à l'équilibre à l'interface précipité/matrice en fonction du rayon  $R$  du précipité,  $K_{A_xB_y}$  le produit de solubilité de la phase  $A_xB_y$ ,  $v_{at}^p$  le volume atomique du précipité.

**Coalescence** : La coalescence est décrite par les lois classiques de distribution LSW. Ainsi à partir de l'expression de la croissance des précipités et d'une linéarisation de l'effet Gibbs-Thomson, on obtient dans le cas d'un précipité stœchiométrique  $A_xB_y$  :

$$\begin{cases} \left. \frac{dR}{dt} \right|_{coal.} = \frac{4}{27} \cdot \frac{(x+y) \cdot R_o \cdot D}{y \cdot R^2} \cdot \frac{X^i}{\alpha \cdot X^p - X^i} \\ R_o = \frac{2 \cdot \gamma \cdot v_{at}^p}{kT} \end{cases} \quad (2.7)$$

## 2.6 Les contraintes résiduelles de nitruration

La tenue en service d'une pièce destinée à des applications de roulement est fortement influencée par son état de contraintes résiduelles superficielles [GM02]. De manière générale, sous chargement extérieur, elles peuvent être sources de concentration de contraintes, accélérer la fragilisation et mener plus rapidement à la rupture d'une pièce. Par exemple, des contraintes résiduelles de traction auront un effet négatif en diminuant la résistance à la corrosion sous contraintes. Au contraire, des contraintes résiduelles de compression s'opposeront à l'ouverture de fissures augmentant ainsi la tenue à l'usure et en fatigue. Elles sont à l'origine de nombreux développements actuels, tant au niveau des procédés (nitruration, grenailage) que leurs méthodes d'analyses (diffraction, ultrason, méthodes destructives). Ce chapitre va ainsi présenter l'origine des contraintes résiduelles au sein des surfaces nitrurées mais aussi discuter des différents résultats liés à leur développement.

### 2.6.1 Généralité

Les contraintes résiduelles se définissent comme étant les contraintes subsistant dans une pièce sans sollicitation extérieure [THI02]. Elles sont devenues un paramètre d'optimisation à part entière dans le design de systèmes mécaniques et ne se restreignent pas à une conséquence des procédés de fabrication (élaboration, mise en forme, traitements de surface) (figure 2.22).

Les contraintes résiduelles sont les conséquences des « *hétérogénéités de déformations* » entre différents domaines d'une pièce conduisant à la création de déformations dites d'« accommodation » [WB01]. Ces incompatibilités sont principalement de quatre types :

- géométrique, c'est-à-dire qu'un système mécanique présente une ou plusieurs discontinuités géométriques ;
- chimique : différences de masses volumiques ;
- thermique : différences de coefficients de dilatation thermique ;
- plastique : différences de comportements plastiques.

L'échelle des déformations et contraintes résiduelles est également importante. En effet, d'un point de vue macroscopique, un matériau nitruré est décrit par la surface nitrurée qui se dilate et le matériau massif à cœur qui s'oppose à cette expansion. D'un point de vue microscopique, la couche nitrurée peut être discrétisée en sous-couches en fonction de la profondeur, chacune d'entre elles se caractérisant par des déformations volumiques propres à sa microstructure. Des déformations d'accommodation supplémentaires vont donc être créées suivant les différentes échelles d'incompatibilités. De manière générale, il s'agit du cas de tout gradient de déformations au sein d'une structure, aboutissant à une incompatibilité des déformations suivant la direction du gradient.

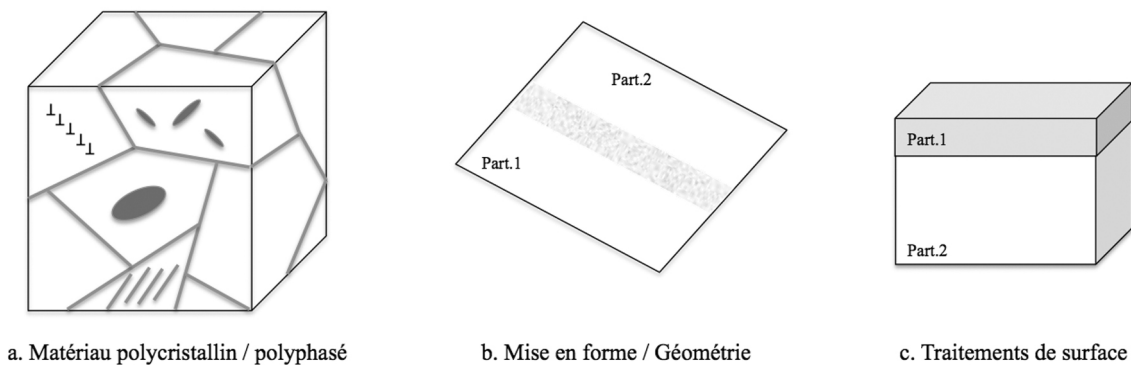


FIG. 2.22 – Origine des hétérogénéités de déformations.

### 2.6.2 Origine des contraintes de nitruration

Le traitement de nitruration est un exemple où les contraintes résiduelles sont principalement d'origine chimique. En effet, la diffusion d'azote engendre une précipitation de nitrures d'éléments d'alliage qui s'accompagne d'une variation de volume et donc du développement de déformations volumiques libres de contraintes. Il s'agit de déformations qui auraient lieu en l'absence de matrice ferritique. Les contraintes résiduelles sont donc issues d'« *incompatibilités de déformations volumiques* » suite à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage. La variation de volume accompagnant la précipitation s'explique de la manière suivante [MIT84, OS89, SM90, BB94] :

- des masses volumiques différentes entre les précipités et la matrice (cf. tableau 2.1) ;
- des coefficients de dilatation thermique différents ( $6.10^{-6}$  et  $12.10^{-6} \text{ K}^{-6}$  en moyenne pour les précipités et la matrice ferritique respectivement) ;

A cela, il faut ajouter [MIT84, OS89, SM90, BB94] :

- des paramètres de maille différents aboutissant à des désaccords cristallins à l'interface précipité/matrice ;
- des propriétés mécaniques différentes entre phases.



De plus, le gradient chimique lié à la diffusion des atomes d'azote engendre également un gradient de microstructure et donc un gradient de déformations volumiques suivant l'axe de diffusion. D'un point de vue macroscopique, la surface d'une pièce aura tendance à se dilater tandis que le cœur plus massif non traité s'y oppose. Aussi ces déformations sont incompatibles entre elles. Des déformations supplémentaires d'accommodation sont alors créées entre les différentes profondeurs.

Il en résulte, par équilibrage, un état plan de contraintes résiduelles de compression en surface (figure 2.23). Un exemple de profil de contraintes résiduelles de nitruration est donné sur la figure 2.24. Il se caractérise par une contrainte en surface  $\sigma_s$  (de traction ou compression), une étendue de champ de contraintes  $z_e$ , un minimum de contraintes  $\sigma_{min}$  à une profondeur  $z_{min}$ .

Bien que l'origine des contraintes résiduelles de nitruration soit connue, il n'en va pas de même en ce qui concerne leur redistribution en fonction du temps et de la profondeur. Les difficultés résident dans l'explication de l'augmentation des contraintes résiduelles de compression en proche surface, notamment faute de ne point pouvoir isoler un phénomène vis-à-vis des autres (diffusion, précipitation, évolution microstructurale, effet thermique ...). A ce stade, le terme « relaxation » sera employé pour caractériser la diminution des contraintes. La suite de ce chapitre va donc consister à présenter l'évolution des contraintes en fonction des paramètres procédé et matériau, puis les différentes théories quant à cette relaxation, notamment en proche surface.

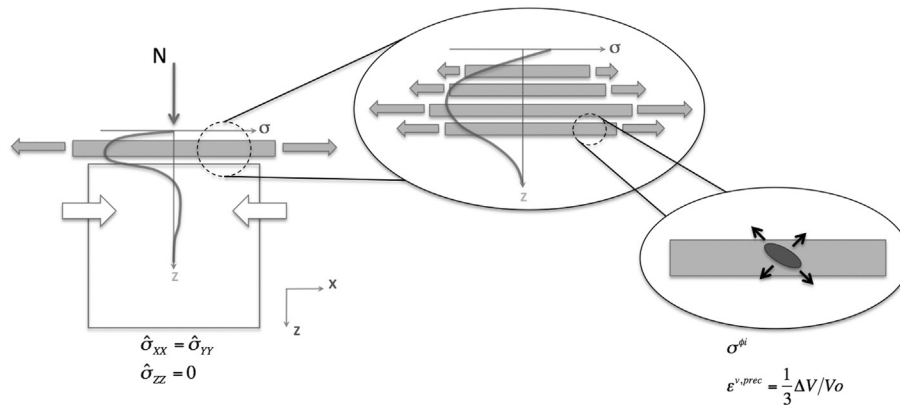


FIG. 2.23 – Schématisation de l'état plan de contraintes résiduelles de nitruration.

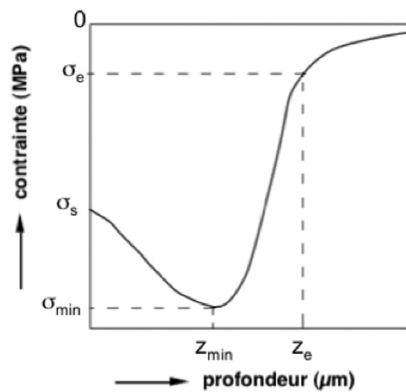


FIG. 2.24 – Schématisation d'un profil de contraintes résiduelles d'une surface nitrurée.

### 2.6.3 Influence des paramètres procédé et matériaux

Barralis a mené une campagne de caractérisation des profils de contraintes résiduelles en fonction des paramètres procédé. Il est arrivé aux conclusions suivantes (figure 2.25) [BCC86] :

- l'augmentation du potentiel de nitruration implique un déplacement du minimum de contraintes vers le cœur de la pièce, ainsi qu'une augmentation de l'étendue du champ de contraintes.
- une augmentation avec le temps de la profondeur du minimum de contraintes résiduelles, avec une diminution plus ou moins marquée des contraintes en surface.
- une augmentation de la température entraîne une augmentation du minimum de contraintes résiduelles, un déplacement de ce minimum vers le cœur du matériau et une augmentation de l'étendue du champ de contraintes.

La température est un paramètre essentiel ayant une influence non négligeable sur les contraintes résiduelles, tout comme sur le durcissement, suggérant l'activation de phénomènes de relaxation de contraintes au cours du traitement (restauration, coalescence).

Les éléments d'alliage ont évidemment une importance tout comme précédemment dans le cas du durcissement. Plus la teneur en éléments d'addition augmente, plus la fraction volumique de nitrures MN augmente. Par conséquent, les déformations volumiques seront d'autant plus importantes, ainsi que les contraintes résiduelles [OS89, DB03]. Du fait de l'affinité de l'azote avec ces éléments, il s'en suit une diminution de l'étendue du champ de contraintes et un déplacement du minimum de contraintes vers la surface du matériau.

Enfin, Barrallier a également montré une redistribution des contraintes au cours de revenus post-nitruration d'autant plus importante que la température de revenu et le temps de maintien sont élevés [BAR92]. Il observe un déplacement du minimum de contraintes vers le cœur de la pièce, une diminution du minimum de contraintes et une augmentation de l'étendue du champ de contraintes.

### 2.6.4 Analyse in-situ / refroidissement

Le paragraphe précédent met en avant l'influence non négligeable de la température sur l'évolution des contraintes résiduelles au cours du traitement. Aussi des analyses de contraintes in situ par diffraction des rayons X ont été menées au cours de traitement de nitruration afin de caractériser l'évolution des contraintes résiduelles [KHHM93, KHHM95, GHH04]. Une première remarque doit cependant être faite, à savoir que ces analyses ne sont valables qu'en proche surface de la pièce nitrurée sur une épaisseur d'une dizaine de micromètres en accord avec la pénétration des rayons X dans les aciers. La caractérisation ne concerne donc que le développement de la couche de combinaison en surface sous des conditions sévères de flux en azote, et donc d'une précipitation « violente ». Elle ne peut pas être représentative du développement des contraintes au sein de la couche de diffusion. Cette dernière est représentée dans ce type d'analyse par la phase ferritique encore présente lors du traitement sur l'épaisseur de la couche de combinaison.

Ces analyses ont mis en évidence une évolution non négligeable de l'état de contraintes de la couche de combinaison lors du refroidissement, se caractérisant par une forte diminution des contraintes résiduelles de compression. En effet, les nitrures de fer  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  ont un coefficient de dilatation thermique différent de celui de la matrice ferritique du matériau de base. Ainsi lors du refroidissement les différences de déformations thermiques entre la couche de combinaison et la couche de diffusion ou plus généralement le matériau à cœur, engendrent des déformations d'accommodation et donc une mise en contraintes de la couche de combinaison [SM90]. La couche de combinaison est d'autant plus sensible à ce gradient que son épaisseur ne dépasse pas 50  $\mu\text{m}$ .

De plus, ce coefficient de dilatation dépend de la teneur en azote, notamment dans le cas du nitrure  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , qui évolue alors autour de celui de la matrice ferritique. Par conséquent,

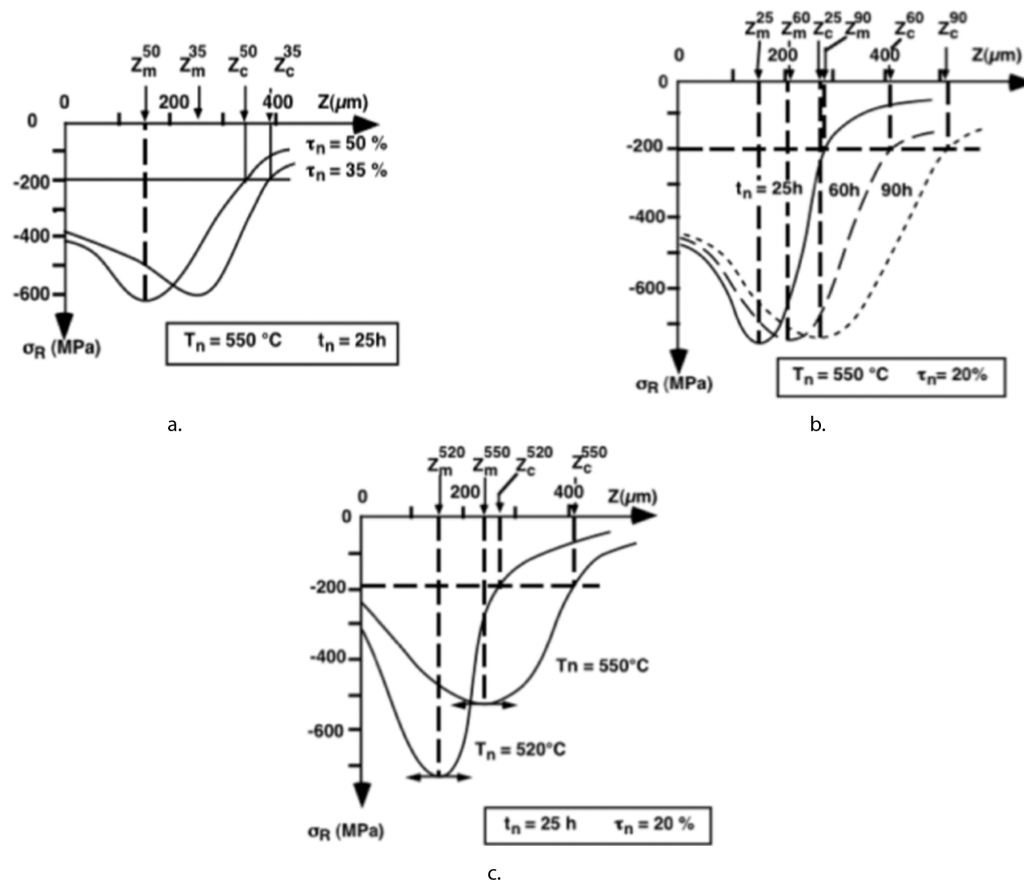


FIG. 2.25 – Schématisation de l'évolution des profils de contraintes résiduelles en fonction des paramètres procédé : (a.) taux de dissociation, (b.) temps, et (c.) température.

au cours du refroidissement, des contraintes de compression ou de traction se développeront en fonction de la teneur superficielle en azote [SCSM90, SM90, GLM08].

Enfin, la mise en contraintes de la couche de diffusion ne dépend que très peu du refroidissement. Les déformations volumiques de cette couche se développent au cours du traitement [KHHM93, KHHM95, GHH04]. Les contraintes résiduelles de compression sont faibles dans les premiers instants du traitement. Elles augmentent par la suite avant d'être relativement stables. Lors du refroidissement, peu de variations sont observées du fait d'une faible différence de coefficients de dilatation thermique entre la couche de diffusion et le matériau de base. Par l'intermédiaire d'un modèle micromécanique autocohérent, Barrallier a également montré l'influence quasi négligeable du refroidissement dans la genèse des contraintes résiduelles de la couche de diffusion [BAR92].

### 2.6.5 Relaxation des contraintes résiduelles

Les analyses in situ ne permettent pas d'apporter des réponses satisfaisantes quant à la redistribution des contraintes au cours du traitement en fonction de la profondeur. En effet, seule l'extrême surface peut être étudiée, ce qui est loin d'être représentatif de l'intégralité de la couche nitrurée. Puisque le refroidissement a une faible influence sur la couche de diffusion, l'évolution des contraintes peut être suivi post-mortem. Beaucoup de questions se posent notamment sur les causes de la diminution des contraintes résiduelles en début de couche de diffusion.

### 2.6.5.1 Rôle de la microstructure - coalescence

Outre l'augmentation du seuil de plasticité de la surface suite au durcissement supplémentaire apporté par la nitruration, il est difficile d'observer l'influence de la microstructure sur le développement des contraintes résiduelles. En effet, la section précédente a montré que la fraction volumique de nitrures était maximale en surface et diminuait avec la profondeur, et inversement pour l'évolution de leur taille. Cependant, les contraintes résiduelles sont minimales en surface et maximales en profondeur. Ce résultat n'est donc pas prévisible à première vue par rapport à l'évolution de la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage MN puisqu'on peut s'attendre à une variation de volume maximale lorsque la fraction volumique de nitrures est maximale.

Dans le cas des alliages binaires Fe-M nitrurés, Vives a mis en corrélation l'évolution de la précipitation avec les profils de contraintes résiduelles [DSZM08]. Les contraintes résiduelles diminuent avec le développement d'une précipitation discontinue en surface. Le maximum de contraintes résiduelles se trouve à une profondeur voisine de la frontière entre la couche nitrurée et le matériau à cœur non traité. La relaxation des contraintes en surface s'explique par la croissance/coalescence des précipités lors du traitement couplé au développement d'une précipitation discontinue.

Dans le cas des alliages Fe-C-M nitrurés, aucune caractéristique microstructurale ne se dégage par rapport aux systèmes binaires, si ce n'est l'absence de précipitation discontinue. La section précédente (§2.5.2) a mis en évidence une évolution moins marquée de la précipitation des nitrures et des conditions de nitruration. Même si une diminution du durcissement est observée en proche surface au cours du traitement, les précipités présentent une taille moins importante et une fraction volumique plus forte en surface qu'en profondeur [LOC98]. Par conséquent, le maximum de contraintes résiduelles est attendu en proche surface. En d'autres termes, une relaxation des contraintes par coalescence des nitrures ne semble pas un élément de réponse satisfaisant afin d'expliquer l'évolution des contraintes, tout du moins en fonction de la profondeur. En fonction du temps, la croissance des précipités étant homogène sur toute la couche nitrurée (cf. section §2.5.2), une diminution des contraintes résiduelles doit être observée de manière générale sur toute la couche nitrurée.

Il est également à noter que la précipitation incohérente dans le cas des aciers ne résulte pas d'un phénomène de coalescence des nitrures. Elle est issue de la transformation des carbures en nitrures, ces carbures étant incohérents et de taille importante à l'état initial. Ce type de précipitation incohérente n'apportera donc pas une relaxation des contraintes aussi importante que dans le cas d'une coalescence de précipités au cours du traitement.

Jacq a déterminé une loi de comportement de type Swift à partir de tests de nanoindentation dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 [JLN<sup>+</sup>03]. Cependant, celle-ci est fortement dépendante de la teneur en azote, en carbone et des conditions de traitement. Il est difficile de la généraliser à d'autres conditions de nitruration ou encore nuances.

### 2.6.5.2 Relaxation par fluage

Une autre hypothèse consiste à dire que le matériau possède un comportement viscoplastique thermiquement activé [DF94, BM95, BT96]. En effet, le couplage entre la diffusion, le chargement mécanique au cours du traitement et la température de nitruration (en général  $> T_{fusion, °K}/3$ ) suppose une activation du phénomène de fluage. Ainsi les contraintes résiduelles pourraient être relaxées par déformations inélastiques avant même que le seuil de plasticité du matériau ne soit atteint. Aussi, cette hypothèse repose sur une description phénoménologique de l'évolution du maximum de contraintes en fonction de la température et du temps de traitement [OS89, BAR92, DF94, BT96].

Cependant cette hypothèse soulève quelques paradoxes dans le cas de la nitruration :

- le fluage se distingue du comportement plastique par une dépendance de l'écoulement en fonction du temps [LC04]. Il se caractérise dans les métaux et alliages, par un mouvement de dislocations ainsi que par des glissements intergranulaires. Cependant, Barrallier a

mis en évidence qu'aucune déformation plastique résiduelle n'était présente au sein de la surface nitrurée après traitement [BSSC97]. Des observations au microscope électronique en transmission sont corrélées par des analyses de pics de diffraction par rayons X. Aucune ligne de dislocation n'a pu être mise en évidence au sein de la matrice ferritique dans la couche de diffusion. Les déformations plastiques quadratiques moyennes (incompatibilités des déformations plastiques) obtenues à partir de l'analyse des pics de diffraction des rayons X de la matrice après nitruration sont nulles. Seules des dislocations d'accommodation sont présentes aux interfaces précipités/matrice [CBH<sup>+</sup>09]. Par conséquent, si un comportement viscoplastique entre en jeu au cours du traitement, il se superpose à celui-ci un phénomène de restauration dynamique. En conclusion, bien que les modélisations mécaniques tenant compte du fluage du matériau donnent de bons résultats [DF94, BT96], il est difficile de présumer d'un tel comportement lors du traitement.

- les auteurs supposent également un comportement thermiquement activé. Ainsi plus la température de nitruration est importante, plus les contraintes résiduelles de compression augmentent. En effet, le matériau est d'autant plus influencé par la viscosité que la température augmente. Cependant, dans le cas du fluage, plus la vitesse de déformation est élevée, plus la contrainte est importante pour une même déformation. Or la nitruration est un traitement thermo-chimique dont l'activation dépend de la température comme vu précédemment. En d'autres termes, plus la température est importante, plus les cinétiques de diffusion et de précipitation des nitrures d'éléments d'alliage seront rapides. Il s'en suit une augmentation des vitesses de déformations de la surface nitrurée. Lorsque la totalité des éléments d'addition aura été consommée, les contraintes résiduelles de compression doivent donc diminuer, toute influence de microstructure gardée. Ce qui n'est point observé expérimentalement.

Bien que la relaxation des contraintes résiduelles lors du traitement de nitruration semble pouvoir être décrite par un comportement viscoplastique de la surface, il apparaît difficile expérimentalement de présumer d'un tel comportement. Rappelons que ces modèles reposent sur une description phénoménologique de l'évolution du maximum de contraintes en fonction de la température et du temps de traitement [OS89, BAR92, DF94, BT96].

### 2.6.5.3 Diffusion du carbone

Des études montrent l'influence de la diffusion du carbone au cours du traitement sur les contraintes résiduelles [BT96, BAR92].

La diffusion du carbone a un effet significatif sur la diminution des contraintes résiduelles macroscopiques pour des temps longs de nitruration [BT96]. La redistribution du carbone au travers de la précipitation de cémentite dans la couche de diffusion permet d'estimer l'évolution des contraintes macroscopiques : pour une augmentation de 1 %m. de cémentite, une variation de contraintes de -1250 MPa a été estimée par Oettel à partir de la comparaison de profils de carbone et de contraintes résiduelles [OS89]. Ainsi la décarburation superficielle semble avoir comme conséquence une diminution des contraintes résiduelles en proche surface. Cette méthode nécessite toutefois de connaître le profil de carbone au sein de la surface nitrurée.

De plus, les études de l'influence d'un état initial de contraintes sur la nitruration (cf. §2.6.6) indiquent une redistribution du carbone même après des temps de nitruration de 30 minutes [HRS04]. Les profils de contraintes résiduelles se caractérisent également par une diminution en proche surface.

Barrallier a également réalisé des analyses de contraintes par diffraction des rayons X de surfaces nitrurées préalablement décarburrées [BAR92]. Ainsi plus la teneur initiale en carbone diminue, plus les contraintes résiduelles de compression sont importantes.

Ces résultats mettent en évidence l'importance de la présence de carbone au sein des nuances de nitruration. Comme pour le durcissement, plus la teneur initiale en carbone est faible, plus les contraintes résiduelles sont importantes. En d'autres termes, la répartition des éléments d'addi-

tion entre la solution solide de substitution de la matrice ferritique et les carbures de revenu est essentielle.

Au contraire des auteurs raisonnant sur la redistribution du carbone et de la précipitation de cémentite, c'est la présence et la transformation même des carbures initiaux en nitrures qui semblent jouer un rôle primordiale dans la genèse et l'évolution des contraintes au cours du traitement de nitruration. En effet, au §2.3.2.3, il a été vu que les carbures initiaux se transformaient en nitrures d'éléments d'alliage et que cette transformation était beaucoup plus complexe avec une dissolution en ferrite ou transformation en cémentite. Aussi d'après les masses volumiques de ces différentes phases (6200, 6900, 7675, 7875 kg.m<sup>-3</sup> pour les nitrures, carbures de revenu, la cémentite et ferrite respectivement), la transformation des carbures en nitrures ne s'accompagnerait pas nécessairement d'une augmentation de variation de volume et d'une diminution des contraintes résiduelles de compression. Cette transformation peut aboutir à une augmentation des contraintes résiduelles de compression et le développement de contraintes de traction.

### 2.6.6 Influence des contraintes sur la diffusion et la précipitation

L'effet des contraintes lors du traitement de nitruration est multiple. Tout d'abord, une étude de l'influence d'un état de contraintes résiduelles avant traitement sur la diffusion d'azote a montré que plus les contraintes sont importantes avant traitement, plus la diffusion des atomes d'azote et de carbone est faible [HRRS04]. Les contraintes résiduelles peuvent, en effet, être source de forces d'activation des phénomènes de diffusion [PHI00].

Les contraintes résiduelles ont également une influence sur la précipitation au cours du traitement. Au sein de la couche de diffusion, le carbone diffuse aux joints de grains parallèles à la surface de nitruration et ségrège sous forme de cémentite alliée. Cette précipitation particulière s'explique d'un point de vue énergétique par l'état plan de contraintes axisymétriques [TBSB05, BTB05].

Ces observations supposent que plus les contraintes de compression sont importantes, plus la diffusion du carbone est lente avec une forte précipitation de cémentite aux joints de grains de la couche de diffusion, et par conséquent un enrichissement en carbone faible au niveau du front de diffusion. L'état plan de contraintes résiduelles peut ainsi générer des courts-circuits de diffusion.

Les contraintes résiduelles semblent modifier la diffusion des atomes d'azote et notamment de carbone au cours du traitement. La nitruration montre ici toutes ses particularités qui en font un traitement de surface encore grandement étudiée. En effet, suivant la quantité d'éléments d'alliage initiale, l'enrichissement en azote va évoluer ainsi que la précipitation de nitrures d'éléments d'alliage. Les déformations volumiques accompagnant la précipitation vont donc être plus ou moins importantes ainsi que les contraintes résiduelles de compression. Cet état de contraintes aura à son tour un impact sur les phénomènes de diffusion et de précipitation qui lui sont originels. La nitruration est un exemple parfait, bien que complexe, d'interactions entre matériau, procédé et propriétés mécaniques (figure 2.26).

## 2.7 Modélisation du traitement de nitruration

La modélisation des procédés est essentielle afin de comprendre les phénomènes et de pouvoir dissocier leurs interactions. De nos jours toute étude s'accompagne d'un modèle afin de corrélérer et d'être capable d'expliquer les observations expérimentales. La nitruration a ainsi fait l'objet de nombreuses modélisations notamment en ce qui concerne la diffusion d'azote. La modélisation des propriétés mécaniques a toujours été délicate puisque fortement reliée à la diffusion des atomes d'azote et à la précipitation des nitrures.

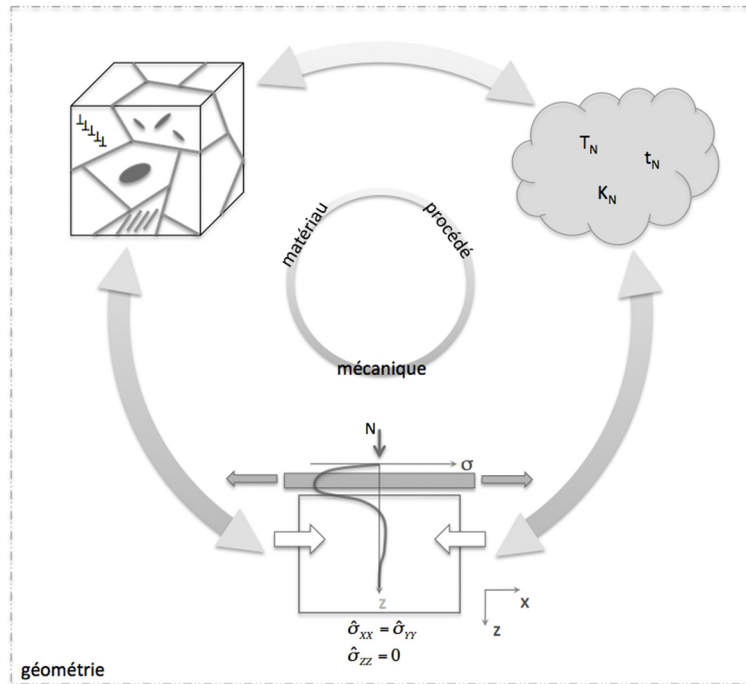


FIG. 2.26 – Schématisation des relations entre matériau, procédé et état mécanique.

### 2.7.1 Diffusion / précipitation

Tout modèle de nitruration repose sur la diffusion d'azote mais aussi sur la précipitation des nitrides de fer et d'éléments d'alliage dans le cas de systèmes complexes.

La diffusion de l'azote dans la matrice ferritique en fonction de la profondeur  $z$  d'une surface nitrurée repose sur les lois établies par Fick [AJ66]. Un premier modèle relativement simple a ainsi été proposé par Rozendaal *et al.* qui ne considérait alors aucune croissance de couche de combinaison mais simplement une diffusion dans le fer pur [RMCS83]. Ce modèle a permis de montrer simplement l'existence d'un temps d'incubation nécessaire afin d'atteindre une concentration superficielle critique en azote avant croissance de la couche de combinaison. Les relations de Fick seront développées lors du chapitre sur la modélisation de la nitruration suite à ce travail de thèse (cf. section §4).

Dans le cas de binaires Fe-Ti, Fe-( $>5\%$ m.)Cr et Fe-V, Jack a proposé une expression de la profondeur de nitruration  $z_{eff}$  dérivée de la théorie de diffusion accompagnée de transformations de phases [JAC73] :

$$z_{eff} = \sqrt{\frac{2 \cdot \%at.N}{r \cdot \%at.M} \cdot D \cdot t} \quad (2.8)$$

avec  $r$  le rapport entre le pourcentage atomique de l'azote et de l'élément d'alliage dans la phase formée,  $\%at.X$  la fraction atomique de l'élément X,  $D$  le coefficient de diffusion de l'azote dans le fer, et  $t$  le temps de nitruration. Cependant, ce modèle ne permet pas de connaître l'évolution de la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur et ne donne qu'un ordre de grandeur de la profondeur efficace de nitruration pour un temps donné.

Plusieurs difficultés majeures ressortent de la littérature :

- La première concerne la croissance de la couche de combinaison qui nécessite de décrire un système multi-couches  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N} / \gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x} / \alpha\text{-Fe}$  avec diffusion des atomes d'azote dans chacune de ces couches et déplacement des interfaces suivant la profondeur  $z$  de la surface [SM95, DA95, DA96, TBDG96, MS97, TBDG97, SB97, DDK<sup>+</sup>99, BGM01, SOM04, KDaES04, KED07]. Toutes ces études ne concernant que la nitruration du fer pur,

les conditions aux limites de chacune des interfaces (concentrations en azote des différentes phases en équilibre) sont directement déduites du diagramme d'équilibre fer-azote (figure 2.27). Un bilan matière en azote est réalisé à chaque interface afin de déterminer la position  $\lambda$  de chacune d'elle. Le modèle de Torchane donne par exemple à l'interface  $\epsilon/\gamma'$  [TBDG96] :

$$(C_{1\epsilon\gamma'} - C_{2\epsilon\gamma'}) \cdot \frac{\partial \lambda_{\epsilon\gamma'}}{\partial t} = \left[ (-D_N^\epsilon \cdot \frac{\partial C_\epsilon(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_\epsilon} - (-D_N^{\gamma'} \cdot \frac{\partial C_{\gamma'}(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_\epsilon} \right] \quad (2.9)$$

avec  $D_N^{\Phi_i}$  le coefficient de diffusion intrinsèque de l'azote dans la phase  $\Phi_i$  et  $C_i$  les concentrations en azote des phases présentes aux différentes interfaces comme indiquées sur la figure 2.27.

Ce bilan matière repose :

- soit sur la description de l'évolution de l'épaisseur de la couche considérée par une loi parabolique en fonction du temps [TBDG96] :

$$\lambda_{\gamma'} = k_{\gamma'} \cdot t \quad (2.10)$$

avec  $k_{\Phi_i}$  la constante de croissance de la couche composée de la phase  $\Phi_i$  et  $t$  le temps.

- soit sur le coefficient de diffusion de la phase considérée [SM95, MS97, DA95] :

$$(k^{\gamma'/\alpha})^2 = 2 \cdot \tilde{D}_N^{\gamma'} \quad (2.11)$$

avec  $\tilde{D}_N^{\Phi_i}$  le coefficient de diffusion effectif de l'azote dans la phase  $\Phi_i$ .

Ces approches nécessitent une étude expérimentale afin de déterminer les paramètres de chacune de ces lois en fonction des cas étudiés.

- La connaissance des coefficients de diffusion de l'azote au sein des différentes phases représente une difficulté supplémentaire. De nombreuses études font l'approximation d'un coefficient de diffusion indépendant de la concentration. Cependant la généralisation des lois de la diffusion (cf. section §4) indique une dépendance du coefficient de diffusion intrinsèque  $D_N^{\Phi_i}$  avec la concentration de l'élément qui diffuse [AJ66] :

$$\begin{cases} D_N^{\Phi_i} = D_N^{\Phi_{i^*}} \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_N^{\Phi_i}}{\partial \ln c_N^{\Phi_i}} \right) = D_N^{\Phi_{i^*}} \cdot \phi^{\Phi_i} \\ D_N^{\Phi_{i^*}} = R \cdot T \cdot y_{va}^{\Phi_i} \cdot M_N^{\Phi_i} \end{cases} \quad (2.12)$$

Avec  $D_N^{\Phi_{i^*}}$  le coefficient d'autodiffusion de l'azote dans la phase  $\Phi_i$ ,  $\gamma_N^{\Phi_i}$  le coefficient d'activité thermodynamique de l'azote dans la phase  $\Phi_i$ ,  $c_N^{\Phi_i}$  la fraction molaire d'azote dans la phase  $\Phi_i$ ,  $R$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température en degrés Kelvin,  $y_{va}^{\Phi_i}$  la fraction de site vacant dans la phase  $\Phi_i$  et  $M_N^{\Phi_i}$  la mobilité des atomes d'azote dans la phase  $\Phi_i$ . La connaissance des données thermodynamiques représentées par le facteur thermodynamique  $\phi^{\Phi_i}$  est alors primordiale. Une description complète des diagrammes d'équilibre des systèmes étudiés est indispensable.

Pour contourner ce problème, Somers et Mittemeijer font l'hypothèse d'une évolution linéaire de la composition en fonction de la profondeur dans chacune des couches. Ils prennent alors en compte un coefficient de diffusion dit « effectif »  $\tilde{D}_N^{\Phi_i}$  qui correspond à une pondération du coefficient de diffusion intrinsèque par la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur et donc de l'épaisseur de la couche considérée [SM95, MS97, SOM04] :

$$\tilde{D}_N^{\Phi_i} = \frac{1}{c_N^I - c_N^{II}} \cdot \int_{c_N^I}^{c_N^{II}} D_N^{\Phi_i} dc_N^{\Phi_i} \quad (2.13)$$

avec  $\tilde{D}_N^{\Phi_i}$  et  $D_N^{\Phi_i}$  les coefficients de diffusion effectif et intrinsèque respectivement de l'azote dans la phase  $\Phi_i$ ,  $c_N^I$  et  $c_N^{II}$  les concentrations en azote aux interfaces considérées. Une



description mathématique du profil expérimentale d'azote est nécessaire afin de pouvoir résoudre le problème analytiquement [SM95, MS97]. La forme de la loi choisie pour cette description aura une importance sur la qualité des résultats recherchés.

Pour toutes ces raisons, Belmonte *et al.* ont établi un modèle de diffusion dans le fer pur où le coefficient de diffusion dans une phase dépend de la concentration en azote. Il propose une résolution numérique des équations de bilan de matière aux interfaces [BGM01]. Ceci revient à écrire la diffusion de l'azote en utilisant l'expression générale des lois de Fick à partir des potentiels chimiques ainsi que des mobilités de chaque espèce dans chacune des phases [AJ66]. Les données thermodynamiques nécessaires dans le cas des nitrures de fer sont obtenues à partir du modèle développé par Mittemeijer et Somers qui relie le facteur thermodynamique  $\phi^{\Phi_i}$  de la phase  $\Phi_i$  aux isothermes d'adsorption de l'azote déterminées expérimentalement [MS97] :

$$\phi^{\Phi_i} = \frac{\partial \ln r_N^{\Phi_i}}{\partial \ln c_N^{\Phi_i}} - 1 \quad (2.14)$$

avec  $r_N^{\Phi_i}$  le potentiel de nitruration de la phase  $\Phi_i$ .

Il est également possible d'utiliser des logiciels de calcul tel que *Dictra* qui exprime le coefficient de diffusion intrinsèque en fonction du gradient de potentiel chimique des éléments considérés [DA95, TDG04]. Les données thermodynamiques sont ici déterminées à partir des calculs *Thermo-Calc* [GBF<sup>+</sup>00].

Les différents coefficients de diffusion de l'azote ainsi trouvés sont présentés dans le tableau 2.9 suivant. Il est à noter que puisque le nitrure de fer  $\gamma/\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  possède un domaine d'équilibre relativement restreint, les auteurs s'accordent à utiliser et déterminer le coefficient d'autodiffusion de l'azote plutôt que sa mobilité [DA95, BGM01]. Il en est tout autre avec la détermination du coefficient de mobilité de l'azote dans le cas du nitrure de fer  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , qui lui possède un domaine de stabilité plus étendu (figure 2.2).

Phase	$D_N$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$M_N$ [ $\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$ ]	réf.
$\alpha\text{-Fe}$	$6,6 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-77900/(R \cdot T))$	-	[FV54]
$\gamma/\text{-Fe}_4\text{N}$	$3,76 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-91400/(R \cdot T))$	-	[SM95]
	$2,7 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-88300/(R \cdot T))$		[DA95]
	$2,63 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-83500/(R \cdot T))$		[TBDG96, BGM01]
$\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$	-	$4,6 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-80700/(R \cdot T))$	[DA95]
		$4,0 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-66400/(R \cdot T))$	[TBDG96, BGM01]

TAB. 2.9 – Coefficients de diffusion et mobilités de l'azote dans les nitrures de fer  $\gamma/\text{-Fe}_4\text{N}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , et la ferrite.

- plusieurs études ont également tenté de prendre en compte le surplus d'azote observé expérimentalement au sein d'une surface nitrurée. Schacherl et Hosmani ont ainsi introduit une sur-stœchiométrie dans le cas des nitrures d'éléments d'alliage [SGM04, HSM05a]. La présence d'azote qualifié d'« immobile » est exprimée par un coefficient stœchiométrique  $1 + x$ , soit  $\text{MN}_{1+x}$ .

L'augmentation de la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique du fait de la différence de paramètres de maille entre le nitrure et la ferrite peut également être prise en compte en supposant une accommodation élastique à l'interface précipité/matrice [HSM07, GBF<sup>+</sup>00].

Kamminga *et al.* a proposé un modèle où des atomes d'azote peuvent être piégés ou non au sein du système fer-azote-éléments d'addition [KJ06]. Il utilise pour cela la probabilité qu'un atome d'azote mobile (en solution solide dans la ferrite) devienne immobile, et inversement. Ainsi si  $N_{\text{trap}} \ll N_{\text{mob}}$  et  $C_{\text{mob}} \ll N_{\text{mob}}$ , alors :

$$C_{\text{mob}} \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k \cdot T}\right) \cdot \frac{N_{\text{trap}} \cdot \left(1 - \frac{C_{\text{trap}}}{N_{\text{trap}}}\right)}{N_{\text{mob}}} = C_{\text{trap}} \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k \cdot T}\right) \quad (2.15)$$

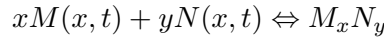
avec  $N_i$  le nombre de sites où l'azote peut être piégé (« trap ») ou non (« mob »),  $C_i$  la concentration d'azote par unité de volume de ces sites à l'instant  $t$ ,  $\nu$  la fréquence d'oscillation des atomes d'azote,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la température en Kelvin. Le terme exponentiel décrit la probabilité qu'un saut d'atome d'azote entre deux sites d'énergie d'activation  $Q$  soit réussi. Ce type de modèle s'avère cependant trop simple lorsque le nombre d'éléments d'addition augmente, la précipitation des nitrures devant alors être prise en compte.

- les conditions aux limites peuvent être multiples. Les plus utilisées sont soit une concentration constante (condition de Dirichlet), soit une densité de flux d'azote constante en proche surface (condition de Neumann). Une approche plus précise a été développée par Mittemeijer et Somers dans le cas du fer pur en déterminant les expressions des isothermes d'adsorption de l'azote dans chaque phase [MS97]. Elles sont données dans le tableau 2.10. Ces expressions permettent de calculer le facteur thermodynamique de l'équation 2.14. Ces conditions aux limites en proche surface sont le plus souvent déduites des observations expérimentales à partir des profils d'azote.

	$u_N$
$\alpha$ -Fe	$\frac{r_N}{r_{N,0}^\alpha}$
$\gamma$ '-Fe <sub>4</sub> N	$\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \cdot \exp\left(2,98 - \frac{7,56 \cdot 10^{-3}}{T}\right) \cdot \left(\frac{r_{N,0}^{\gamma'}}{r_N} - \frac{r_N}{r_{N,0}^{\gamma'}}\right)$
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N <sub>1-x</sub>	$\frac{1}{2} - 65,9 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-2,57 \cdot \frac{r_N}{r_{N,0}^\epsilon}\right) - 95,3 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-26,9 \cdot \frac{r_N}{r_{N,0}^\epsilon}\right)$

TAB. 2.10 – Expressions décrivant les isothermes d'adsorption de l'azote dans chaque phase du système fer-azote [MS97]. Avec  $r_N$  le potentiel de nitruration de la phase  $\Phi_i$ ,  $u_N$  le rapport de la fraction molaire d'azote en solution solide d'insertion par la fraction molaire d'atomes de fer,  $r_{N,0}^{\Phi_i}$  le potentiel de nitruration de référence de la phase  $\Phi_i$ ,  $T$  la température en Kelvin.

- La précipitation des nitrures d'éléments d'alliage complexifie la problématique puisqu'elle dépend des données thermodynamiques disponibles pour chaque type de nitrures. Des atomes d'azote sont ainsi piégés lors de la précipitation des nitrures MN, modifiant la cinétique de diffusion. De nombreuses études se contentent de systèmes binaires tels que Fe-Cr, Fe-V ou Fe-Mo [SB97, GBF<sup>+</sup>00, SGM04, HSM05a, HSM07]. Lors de chaque pas de calcul, un test supplémentaire est réalisé afin de déterminer si la concentration d'azote en solution solide dans la matrice ferritique est suffisante afin de précipiter un nitrure  $M_xN_y$ . La fraction de nitrures qui précipitent est déterminée à partir de l'expression du produit de solubilité à l'équilibre de la réaction chimique correspondante [SB97] :



$$\text{Précipitation si : } 1/K_e = [N(x, t)]^y \cdot [M(x, t)]^x > K_{M_xN_y} \quad (2.16)$$

avec  $K_e$  la constante d'équilibre de la réaction à l'instant  $t$ ,  $K_{M_xN_y}$  le produit de solubilité à l'équilibre de la réaction. Par ailleurs, suite à la précipitation, l'équation suivante permet de déterminer la quantité d'azote après précipitation susceptible de diffuser :

$$\begin{cases} (M^t - \beta \cdot N^p) \cdot (N^t - N^p) = K_{MN} \\ N^r = N^t - N^p \end{cases} \quad (2.17)$$

avec  $M^t$  et  $N^t$  la fraction d'éléments d'alliage et d'azote en solution dans la ferrite avant précipitation,  $N^p$  la fraction d'azote combiné avec les éléments d'alliage lors de la précipitation,  $N^r$  la fraction résiduelle en solution dans la ferrite suite à la précipitation et  $\beta$  le rapport de la fraction atomique d'éléments d'alliage par celle d'azote.

A noter que dans ces modèles, la croissance de la couche de combinaison s'apparente à celle dans le fer pur à partir du moment où la concentration d'azote a atteint une valeur limite assumant la précipitation des nitrures de fer.

Pour des systèmes plus complexes où le nombre d'éléments d'alliage augmente ou encore en présence de carbone, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes de calculs sophistiquées afin de déterminer les équilibres thermodynamiques. L'utilisation de programmes de calculs comme *Thermo-Calc*, ou encore *Dictra*, s'avère judicieux [TDG04, LA04].

- Durenton *et al.* ont également proposé de déterminer la fraction de nitrures de la manière suivante [DDL<sup>+</sup>04]. Soit  $C_{eli}^{tot} = C_{eli} + x_{eli} \cdot p$  la fraction massique totale de l'élément  $i$  avec  $C_{eli}$  la fraction en solution solide dans la matrice,  $p$  la fraction de nitrures CrN et  $x_{eli}$  un coefficient fixé correspondant à l'utilisation de fraction massique et non atomique. La précipitation est traitée en déterminant la fraction de nitrures  $p_{eq}$  à l'équilibre :

$$\begin{cases} \text{si } C_{Cr}^{tot} \cdot C_N^{tot} < K_{CrN}, p_{eq} = 0 \\ \text{si } C_{Cr}^{tot} \cdot C_N^{tot} > K_{CrN}, (C_N^{tot} - x_N \cdot p_{eq}) \cdot (C_{Cr}^{tot} - x_{Cr} \cdot p_{eq}) = K_{CrN} \end{cases} \quad (2.18)$$

La détermination de la fraction  $p_{t+\Delta t}$  à l'instant  $t + \Delta t$  se réalise comme suit à partir d'une loi de type Avrami :

$$\begin{cases} \text{si } p_t > p_{eq}, p_{t+\Delta t} = p_t - (p_t - p_{eq}) \cdot (1 - \exp(-f \cdot \Delta t)) \text{ (Dissolution)} \\ \text{si } p_t \leq p_{eq}, p_{t+\Delta t} = p_{eq} \cdot (1 - \exp(-f \cdot (t^* + \Delta t)^n)) \text{ (Précipitation)} \end{cases} \quad (2.19)$$

avec  $t^* = (1/f) \cdot [\ln(p_{eq}/(p_{eq}-p_t))]^{1/n}$ ,  $f$  et  $n$  les coefficients de la loi d'Avrami. Le calcul est réalisé jusqu'à convergence des fractions massiques d'azote et de chrome en solution solide dans la matrice à l'instant  $t + \Delta t$ .

- enfin la diffusion des atomes de carbone en parallèle de ceux d'azote n'est jamais traitée faute de données à la fois expérimentales mais aussi thermodynamiques. La grande difficulté vient des cinétiques de transformation des carbures en nitrures, ainsi que de la compétition entre les atomes de carbone et d'azote avec les éléments d'alliage présents.

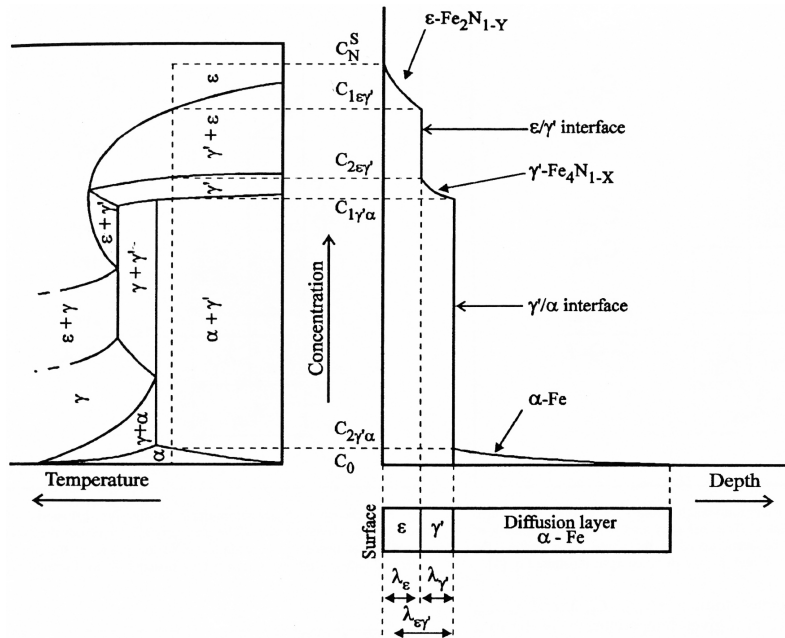


FIG. 2.27 – Relation entre le diagramme d'équilibre fer-azote et le profil de concentration en azote dans le cas de la croissance de la couche de combinaison [TBDG96].

### 2.7.2 Modélisation mécanique

La nitruration des aciers engendre une forte hétérogénéité des surfaces nitrurées. Elles se caractérisent par des gradients chimiques et des gradients de microstructure et par conséquent

des gradients de propriétés mécaniques. La difficulté réside dans la description de ces hétérogénéités présentes à toute échelle, macroscopique entre la surface nitrurée et le cœur du matériau, microscopique du fait du caractère polyphasé du matériau et des gradients chimiques et de microstructure. Peu d'études ont proposé des modèles mécaniques afin de déterminer l'évolution des contraintes résiduelles lors du traitement de nitruration. Tous sont en relation avec un modèle de diffusion/précipitation plus ou moins complexe, reposant généralement sur ceux présentés dans la section précédente, afin de déterminer la quantité d'azote qui diffuse ainsi que la fraction de nitrures qui précipitent.

- Mittemeijer a proposé un modèle simple de l'évolution de la contrainte maximale basée sur le modèle de Richmond [MIT81]. Ce dernier repose sur l'analogie entre les contraintes ayant pour origine un gradient ou une déformation thermique avec celles dont l'origine est un gradient chimique [RLW64]. Associé au modèle de diffusion de Rozendaal [RMCS83], ce modèle permet d'évaluer les contraintes résiduelles superficielles  $\sigma_S$  en fonction de la concentration superficielle  $C_S$  et moyenne  $\hat{C}$  en azote dans le cas d'une plaque infinie :

$$\sigma_S = \frac{\beta \cdot E}{1 - \nu} \cdot (\hat{C} - C_S) \quad (2.20)$$

avec  $\beta$  la constante de Vegard,  $E$  et  $\nu$  les constantes d'élasticité de la ferrite. Ce modèle permet de montrer que les contraintes résiduelles superficielles évoluent au cours du temps en fonction de la diffusion d'azote et que les contraintes résiduelles ne sont maximales qu'au bout d'un certain temps. Cependant, il est appliqué dans le cas du fer pur, ne prend pas en compte la précipitation de nitrures de fer ou d'éléments d'alliage, et ne permet pas de décrire une éventuelle plastification de la surface (comportement élastique de la matrice ferritique).

- Oettel et Schreiber ont proposé un modèle de détermination des contraintes résiduelles macroscopiques à partir du calcul de la variation de volume accompagnant la précipitation des nitrures ainsi qu'en tenant compte de la relaxation des contraintes par une loi de fluage [OS89, OS94]. Le modèle se place dans le cas d'une plaque infinie d'épaisseur  $d$  caractérisée par un état plan de contraintes :  $\sigma_x = \sigma_y$  parallèlement à la surface et  $\sigma_z = 0$ . L'incrément des déformations totales  $d\epsilon_x^t$  est défini comme :

$$\begin{cases} d\epsilon_x^t = d\epsilon_x^{el} + d\epsilon_x^{pl} + d\epsilon_x^{vol} \\ \epsilon_x^{el} = \frac{1-\nu}{E} \cdot \sigma_x^{el} \\ d\epsilon_x^{pl} = A \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \cdot dt \\ \epsilon_x^{vol} = \sum_i C_i^{ME} \cdot \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_i \end{cases} \quad (2.21)$$

avec  $\epsilon_x^{el}$ ,  $\epsilon_x^{pl}$  et  $\epsilon_x^{vol}$  les déformations élastiques, plastiques et volumiques respectivement,  $E$  et  $\nu$  les constantes d'élasticité de la matrice,  $A$ ,  $n$  et  $G$  les coefficients de la loi de fluage de type Norton,  $t$  le temps,  $C_i^{ME}$  la fraction d'éléments d'alliage précipités et  $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_i$  la variation de volume associé à la précipitation. Ce système d'équations est enfin complété par les conditions d'équilibre mécanique pour une plaque infinie d'épaisseur  $d$  :

$$\int_0^d \sigma_x^{el}(z) dz = 0 \quad (2.22)$$

Les figures 2.29 et 2.28 comparent les résultats de cette modélisation avec les analyses de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-0,6%Al-0,15%C nitrurée 4 et 36 heures à 590°C. Le modèle détermine le niveau de contraintes maximales, l'étendue du champ de contraintes liée à la profondeur de diffusion de l'azote. Cependant, la profondeur de ce maximum de contraintes et l'évolution des contraintes diffèrent relativement des observations expérimentales quand le temps de traitement augmente. Les auteurs indiquent d'autre part à partir de ce modèle et des observations expérimentales que la diminution des contraintes en proche surface s'explique par la décarburation observée dans cette zone et doit donc être prise en compte. Ils ont également établi

l'ordre de grandeur de l'évolution des contraintes résiduelles macroscopiques en fonction de la fraction massique d'azote et d'éléments d'addition qui précipitent ou encore de la fraction de carbone qui diffuse (tableau 2.11) [OS89].

Cependant, ce modèle repose sur des descriptions phénoménologiques de la relaxation des contraintes par une loi de fluage en fonction de la température. Il dépend également d'une description expérimentale de la diffusion du carbone afin de déterminer la diminution des contraintes en fonction de la précipitation de cémentite.

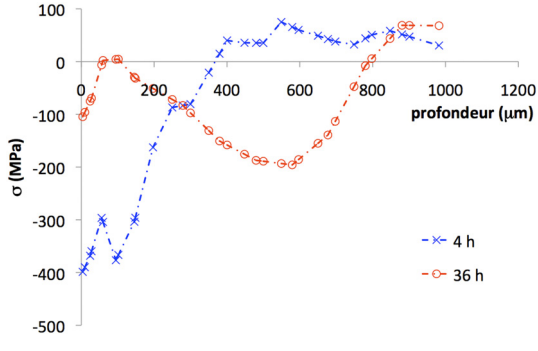


FIG. 2.28 – Évolutions des contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-0,6%Al-0,15%C nitrurée 4 et 36 heures à 590 °C [OS94].

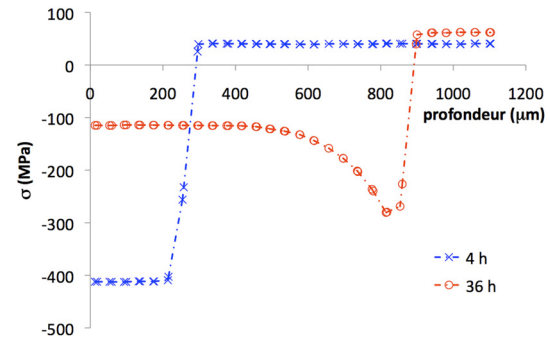


FIG. 2.29 – Résultats de la modélisation des contraintes résiduelles dans le cas de la nuance Fe-0,6%Al-0,15%C nitrurée 4 et 36 heures à 590 °C [OS94].

Phase	$\hat{\sigma} / \%m.M$ [MPa]	$\hat{\sigma} / \%m.N$ [MPa]
$\alpha$ -Fe	-	-2700
$\gamma$ '-Fe <sub>4</sub> N	-	-2600
AlN	-820	-1600
CrN	-440	-1700
Cr <sub>2</sub> N	-210	-1600
Fe <sub>3</sub> C (dissolution)	-	+1250 (0,1 %m.C)

TAB. 2.11 – Évolution du niveau de contraintes résiduelles en fonction de la fraction d'azote, d'éléments d'alliage M qui précipitent et de la fraction massique de carbone qui diffuse [OS89].

- Daves et Fichers ont également proposé un modèle à l'échelle macroscopique tenant compte des déformations thermiques, de la relaxation des contraintes par fluage et enfin de la plasticité de transformation engendrée par la croissance des précipités [DF94]. L'incrément de déformation totale  $\underline{\dot{\epsilon}}$  est défini de la manière suivante :

$$\underline{\dot{\epsilon}} = \underline{\dot{\epsilon}}_{el} + \underline{\dot{\epsilon}}_{pl} + \underline{\dot{\epsilon}}_{th} + \underline{\dot{\epsilon}}_{fl} + \underline{\dot{\epsilon}}_{trip} + \underline{\dot{\epsilon}}_N \quad (2.23)$$

avec dans l'ordre les déformations élastique, plastique, thermique, de fluage, la plasticité induite par transformation liée à la croissance des précipités dans un état plan de contraintes et enfin la déformation volumique due à la solution solide d'azote dans la matrice et à la précipitation des nitrures.

Le fluage est pris en compte de la manière suivante :

$$\begin{cases} \underline{\dot{\epsilon}}_{fl} = \frac{3}{2} \cdot \frac{s}{\sigma_{eq}} \cdot \dot{\epsilon}_{fl}(\sigma_{eq}, \epsilon_{fl}, T) \\ \dot{\epsilon}_{fl} = c \cdot a^{\frac{1}{c}} \cdot \sigma_c^{\frac{b}{c}} \cdot \epsilon_{fl}^{\frac{c-1}{1}} \end{cases} \quad (2.24)$$

avec  $\underline{s}$  le déviateur des contraintes,  $\epsilon_{fl}^{eq}$  la déformation équivalente de fluage et  $a$ ,  $b$  et  $c$  des paramètres matériaux.

La description de la plasticité de transformation pour de petites fractions de transformation est établie de la manière suivante :

$$\begin{cases} \dot{\epsilon}_{trip} = \frac{5}{2} \cdot \frac{\Delta V}{V} \Big|_{max} \cdot \frac{\alpha - \xi}{\alpha + \xi} \cdot \left[ \frac{1}{\sigma_{yM}} - \frac{2 \cdot \xi}{3 \cdot |\underline{s}| \cdot (\alpha - \xi)} \cdot \ln \frac{\xi}{\alpha} \right] \cdot \underline{s} \cdot \dot{X} \\ \xi = \frac{\frac{\Delta V}{V} \Big|_{max} \cdot X}{\delta} \end{cases} \quad (2.25)$$

avec  $\frac{\Delta V}{V} \Big|_{max}$  la variation de volume si tous les éléments d'alliage ont précipité sous forme de nitrures,  $X$  la fraction de précipités ( $0 \leq X \leq 1$ ),  $\alpha$  fraction qui dépend de la distribution de précipités avec en général  $0,52 \leq \alpha \leq 0,74$ ,  $\delta$  la variation de volume liée à la précipitation d'un nitrure MN, et  $\sigma_{yM}$  le seuil de plasticité de la matrice.

Enfin, la déformation volumique due à la solution solide d'azote dans la matrice et à la précipitation dépend des expressions des variations de volume qui suivent :

$$\begin{cases} \frac{\Delta V}{V} [N] = \frac{\Delta V}{V} [N] = \frac{\Delta V}{V} [N] \Big|_{z=0} \cdot c(z) \\ \frac{\Delta V}{V}_{prec} = \frac{\Delta V}{V}_{prec} \Big|_{max} \cdot X \end{cases} \quad (2.26)$$

avec  $c(z)$  la fraction d'azote à la profondeur  $z$ .

Ces systèmes d'équations permettent de déterminer les contraintes résiduelles macroscopiques en fonction de la profondeur de la surface nitrurée. Les auteurs précisent également que le durcissement de la surface lors du traitement de nitruration dû à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage doit être pris en compte. Cependant, puisque le seuil de plasticité n'est jamais atteint du fait de la relaxation des contraintes par fluage, le renforcement de la surface peut être omis lors du calcul.

Les figures 2.30 et 2.31 présentent les résultats obtenus par ce modèle en montrant l'intérêt de tenir compte de la relaxation des contraintes par une loi de fluage. Les profils de contraintes modélisés et expérimentaux sont comparés dans le cas de la nuance 40CrMo4 nitrurée à 540°C sous forme d'un échantillon cylindrique de rayon  $r = 3,5\text{mm}$ .

Bien que l'évolution des contraintes résiduelles soit correctement déterminée, ce modèle nécessite de caractériser la relaxation des contraintes résiduelles des échantillons étudiés en fonction des conditions de nitruration.

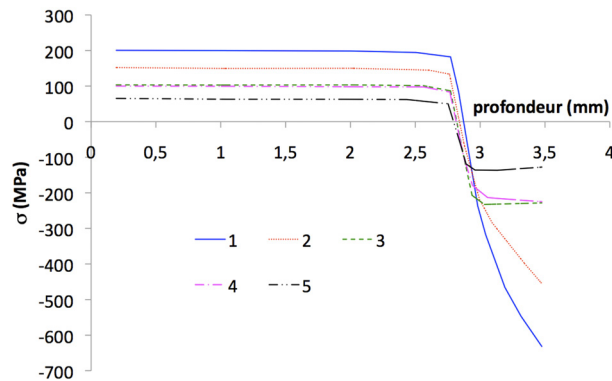


FIG. 2.30 – Évolutions des contraintes résiduelles macroscopiques en fonction de la profondeur. 1 : comportement purement élastique, 2 : 1 + plasticité de transformation uniquement, 3 : 1 + fluage avec  $a/10$ , 4 : 2 + 3, 5 : 1 + fluage avec  $a$ . Les paramètres de calculs sont pour le fluage :  $b = 4,3$  et  $c = 1$ ,  $\frac{\Delta V}{V}_{prec} \Big|_{max} = 0,01$ ,  $\sigma_{yM} = 400\text{MPa}$ ,  $t = 5h$  [DF94].

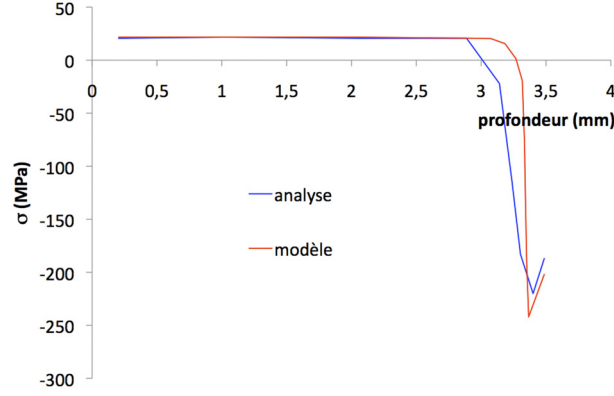


FIG. 2.31 – Comparaison entre les profils de contraintes résiduelles macroscopiques simulés et expérimentaux dans le cas de la nuance 40CrMo4 nitrurée à 540 °C[DF94].

- Buchhagen et Bell ont développé un modèle de calcul de contraintes résiduelles macroscopiques basé sur les travaux de Oettel *et al.* et le modèle de diffusion/précipitation de Sun et Bell [BT96, OS89, SB97]. Le chargement mécanique est lié à la variation de volume engendrée par la précipitation des nitrures. En se plaçant dans le cas d'un massif semi-infini de surface plane et de contraintes initiales nulles, l'incrément de contraintes en fonction du temps  $t$  et de la profondeur  $z$  est défini comme :

$$d\sigma(z, t) = d\sigma_{sol}(z, t) + d\sigma_{pre}(z, t) + d\sigma_c(z, t) + d\sigma_{th}(z, t) - d\sigma_{rel}(z, t) \quad (2.27)$$

avec respectivement les contraintes dues à la solution solide d'azote dans la matrice, à la précipitation des nitrures, à la diffusion du carbone, les contraintes thermiques et le terme de relaxation des contraintes.

Le tableau 2.11 permet d'écrire la contrainte due à la solution solide d'azote de fraction massique  $c_N$  comme suit :

$$d\sigma_{sol}(z, t) = -2700 \cdot dc_N(z, t) \quad (2.28)$$

La variation de volume liée à la précipitation des nitrures est déterminée à partir des volumes élémentaires de chaque phase. Ainsi :

$$d\sigma_{pre}(z, t) = \sum_i d\sigma_{pre,i}(z, t) = \sum_i \frac{E_\alpha}{3 \cdot (1 - \nu_\alpha)} \cdot \left( \frac{vel_i(T)}{vel_\alpha(T)} - 1 \right) \cdot dy_i(T, z, t) \quad (2.29)$$

avec  $i$  la phase  $\Phi_i$ ,  $E_\alpha$  et  $\nu_\alpha$  les constantes d'élasticité de la matrice ferritique,  $vel_i$  le volume élémentaire de la phase  $\Phi_i$ ,  $T$  la température et  $y_i$  la fraction volumique de la phase  $\Phi_i$ .

L'influence de la température  $T$  sur les volumes élémentaires ainsi que les fractions volumiques des phases  $\Phi_i$  est écrite de la manière suivante :

$$A_i(T + \Delta T) = \frac{A_i(T) \cdot (1 + \alpha_i \cdot \Delta T)^3}{\sum_i A_i(T) \cdot (1 + \alpha_i \cdot \Delta T)^3} \quad (2.30)$$

où  $A_i$  représente la fraction volumique ou le volume élémentaire de la phase  $\Phi_i$ ,  $\alpha_i$  le coefficient de dilatation thermique de la phase  $\Phi_i$ .

Les contraintes thermiques sont exprimées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} d\sigma_{th}(z, t) &= \sum_i d\sigma_{th,i}(z, t) \\ &= \sum_i \frac{E_\alpha}{3 \cdot (1 - \nu_\alpha)} \cdot \left\{ \left( \frac{vel_i(T)}{vel_\alpha(T)} - 1 \right) \cdot y_i(T, z, t) \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{vel_i(T + \Delta T)}{vel_\alpha(T + \Delta T)} - 1 \right) \cdot y_i(T + \Delta T, z, t) \right\} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Afin de décrire la relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température et du temps de traitement, une étude phénoménologique des profils de contraintes résiduelles est nécessaire du fait du manque de données sur ce sujet. L'équation utilisée est du type :

$$\begin{cases} \frac{\sigma(t=0)-\sigma(t)}{\sigma(t\rightarrow\infty)} = \frac{\sigma(t=0)}{\sigma(t\rightarrow\infty)} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \\ d\sigma_{rel}(z, t) = \sigma(z, t) \cdot \tau dt \Leftrightarrow \dot{\sigma}(t, z) = \sigma(t, z) \cdot \tau \end{cases} \quad (2.32)$$

avec  $\tau$  la constante de temps de relaxation. Les auteurs ont trouvé que cette constante de temps est dépendante de la température, ce qui indique un phénomène thermiquement activé. Cependant par manque de données expérimentales, l'énergie d'activation par analogie avec une loi de type Arrhenius n'a pu être déterminée.

Enfin, en utilisant le tableau 2.11, il est possible de déterminer le facteur de contraintes lié à la redistribution du carbone. Il est pour cela nécessaire d'obtenir les profils expérimentaux de carbone.

A l'aide de ce modèle, les auteurs ont mis en évidence que la redistribution du carbone au cours du traitement a des effets significatifs pour des temps de traitement long, tout du moins dans les conditions de nitrurations utilisées (figure 2.32). Pour les temps intermédiaires, la diminution des contraintes s'explique par fluage de la surface.

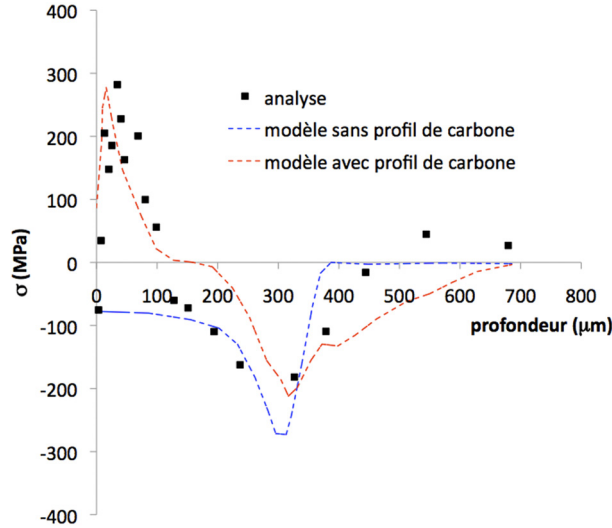


FIG. 2.32 – Contraintes résiduelles macroscopiques simulées et analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance En40B nitrurée 40 h à 500 °C [BT96].

- Somers a proposé un modèle mécanique pour déterminer les contraintes résiduelles dans la couche de combinaison [SM90, SOM04]. Les déformations de la couche reposent sur la dépendance du paramètre de maille du nitrure de fer  $\gamma/\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$  avec la variation de composition en azote suivant la profondeur :

$$\sigma_{//}^c(z) = \frac{E}{1-\nu} \cdot \epsilon_{//}^c(z) = \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{a_o - a(z)}{a(z)} \quad (2.33)$$

avec  $E$  et  $\nu$  les constantes d'élasticité,  $\epsilon_{//}^c(z)$  la déformation induite par la variation de composition en azote,  $a_o$  le paramètre de maille de référence du nitrure  $\gamma/\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$  à l'interface  $\gamma/\alpha$ ,  $a(z)$  le paramètre de maille du nitrure évoluant linéairement avec la composition en azote :  $a = 0,37988 - 0,095315 \cdot (0,25 - y_N') [nm]$ .

Le refroidissement est également pris en compte de la manière suivante :

$$\sigma_{//}^{th}(z) = \frac{E}{1-\nu} \cdot \epsilon_{//}^{th}(z) = \frac{E}{1-\nu} \cdot \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_{Fe} - \alpha_{\gamma/\text{N}}) dT \quad (2.34)$$



avec  $T_1 (> T_2)$  la température de nitruration,  $\alpha_{\Phi_i}$  le coefficient de dilatation thermique de la phase  $\Phi_i$  avec :

$$\begin{cases} \alpha_{\gamma'} = 7,62 \cdot 10^{-6} K^{-1} \\ \alpha_{Fe} = 7,32 \cdot 10^{-6} + 13,08 \cdot 10^{-9} \cdot T - 9,42 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 K^{-1} \end{cases} \quad (2.35)$$

Ce modèle relativement simple permet de mettre en évidence la relaxation des contraintes lors du refroidissement suite à la diffusion d'atomes d'azote de la couche de combinaison. En effet, lorsque la température diminue, le domaine de stabilité du nitrure  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> est modifié avec une quantité d'azote moins importante, et d'après la relation 2.33 ci-dessus les déformations dues à la composition en azote diminuent.

Par comparaison avec les analyses in situ de Kreft [KHHM93, KHHM95], la divergence des résultats à hautes températures ( $\sigma_{Kreft} < \sigma_{Somers}$ ) est expliquée par la formation de pores au sein de la couche de combinaison, entraînant ainsi une relaxation des contraintes.

Dans le cas des basses températures, les contraintes simulées sont supérieures aux analyses in situ ce qui laisse supposer une température pour laquelle les contraintes dues à la croissance de la couche de combinaison par transformation d'une phase cubique centrée en une phase cubique à faces centrées ne sont relaxées que partiellement.

Les différences de résultat peuvent également provenir de la présence de carbone au sein de la couche de combinaison. En effet, le modèle de Somers est développé dans le cas d'observations expérimentales dans le fer pur, alors que les analyses de Kreft se placent dans le cas de nuance à base de carbone. La composition en carbone a une influence sur l'étendue des domaines de stabilité des nitrures de fer ainsi que sur l'évolution des paramètres de maille (cf. §2.3.2 et §2.4.6).

- Durenton *et al.* ont développé un modèle tridimensionnel sous le logiciel de calcul par éléments finis *Sysweld*. Le modèle de diffusion/précipitation ne prend en compte que l'azote comme élément diffusant et le chrome comme élément d'alliage. Il est basé sur ceux décrits dans le chapitre précédent. Le modèle mécanique repose quant à lui sur des hypothèses relativement simples.

La dilatation de la surface est supposée provenir de la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage. Le refroidissement est supposé suffisamment lent pour ne pas introduire de gradient de température supplémentaire dans la pièce.

En l'absence de nitrures, dans le cas étudié de la nuance 33CrMoV12-9, le matériau est composé de 92% de ferrite ( $7,86 g.m^{-3}$ ), 7% de carbures  $M_{23}C_6$  ( $6,97 g.m^{-3}$ ) et 1% de carbures  $M_4C_3$  ( $5,61 g.m^{-3}$ ). A partir des densités, 1 g de matière occupe un volume  $V_o$  de  $0,1286 cm^3$ . Si la ferrite est entièrement remplacée par les nitrures CrN ( $6,1 g.m^{-3}$ ), 1 g de matière occupe alors un volume  $V$  de  $0,1624 cm^3$ . Par conséquent, la variation de volume sera de  $(V/V_o)^{1/3} - 1 = 0,0809$ , soit 8,1%. Ainsi le modèle mécanique (système isotrope avec un comportement élastique) consiste à appliquer une déformation dans toutes les directions de  $0,0809 \cdot p$ , avec  $p$  la fraction de nitrures à l'instant  $t$ .

Ce modèle permet de mettre en évidence l'influence de la géométrie complexe d'une pièce sur le développement des contraintes résiduelles de nitruration. Ainsi une dent d'engrenage présente des zones en tension en tête de dent, tandis que des zones en compression se retrouvent en pied de dent.

- Enfin un dernier modèle permet de déterminer très simplement et rapidement la profondeur à laquelle se trouve le maximum de contraintes [LPN08]. Les auteurs ont ainsi corrélé la position du maximum de contraintes avec le point d'inflexion des profils de dureté. Ce type de modèle est intéressant industriellement pour réaliser des études rapides de l'influence des paramètres procédé sur l'étendue des propriétés mécaniques.

## 2.8 Bilan

### 2.8.1 Étude expérimentale

L'étude bibliographique a mis en avant l'origine des contraintes résiduelles de nitruration, à savoir les incompatibilités de déformations volumiques qui se développent au cours du traitement du fait du gradient chimique et de microstructure. Les déformations volumiques sont issues de la variation de volume accompagnant la précipitation, des désaccords de paramètres de maille entre les différentes phases et des différences de coefficients de dilatation thermique. Des incompatibilités de déformations à l'échelle macroscopique génèrent également des déformations d'accommodation du fait du matériau de base non traité qui s'oppose à la dilatation de la surface nitrurée.

Tout d'abord, le niveau de contraintes est directement relié à la quantité d'éléments d'alliage initiale. Plus cette quantité d'éléments d'alliage est importante, plus la fraction volumique de nitrures est importante. Par conséquent la variation de volume accompagnant la précipitation augmente ainsi que les contraintes résiduelles de nitruration. Tout comme dans le cas du durcissement, le rapport entre la fraction d'éléments d'addition en solution solide dans la matrice et celle au sein des carbures de revenu semble avoir une influence.

Les contraintes résiduelles de la couche de combinaison évoluent principalement lors du refroidissement. Les nitrures de fer  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> et  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N de la couche de combinaison ont des coefficients de dilatation thermique différents de la couche de diffusion ou du matériau de base. L'évolution des contraintes au cours du traitement vient également de l'évolution des paramètres de maille de ces nitrures qui est fortement dépendant de la teneur en azote avec la température. En ce qui concerne la couche de diffusion, les contraintes résiduelles sont principalement issues du traitement de nitruration, le refroidissement n'a que peu d'influence.

Dans le cas des systèmes fer-éléments d'alliage, la relaxation des contraintes en proche surface s'explique par une croissance-coalescence des précipités et le développement d'une précipitation dite « discontinue ». Le maximum de contraintes résiduelles se trouve en profondeur voisine de la frontière entre la couche nitrurée et la matériau à cœur non traité.

Dans le cas d'alliages à base de carbone, la compréhension de l'évolution des contraintes résiduelles au cours du traitement est plus complexe. Les évolutions microstructurales en fonction de la profondeur sont en effet moins évidentes que dans le cas des alliages binaires.

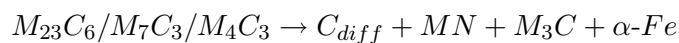
La redistribution des contraintes est d'autant plus marquée que la température de nitruration est importante. Un phénomène de relaxation de contraintes par coalescence de précipités est envisageable. En effet, une diminution de la dureté superficielle est observée avec une augmentation de la température. De plus, des observations expérimentales ont montré une légère augmentation de la taille des précipités au cours du traitement dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9. Cependant, quel que soient les conditions de nitruration, la taille des précipités reste minimale en proche surface et augmente lorsqu'on se déplace vers le matériau de base. L'évolution de la taille des précipités en fonction de la profondeur n'explique pas l'évolution des contraintes résiduelles.

Le carbone semble stabiliser l'évolution de la taille des précipités notamment dans les cas des alliages industriels. D'une part aucune précipitation discontinue n'est observée, attribuée à l'enclavage des joints de grains par les carbures de revenu. D'autre part, cette stabilisation semble venir de la compétition entre les atomes d'azote et de carbone au travers de la transformation des carbures initiaux en nitrures. Plus la cinétique de transformation sera lente (température faible et diminution de la fraction d'éléments d'addition), plus la transformation des carbures sera l'étape limitante par rapport à la croissance/coalescence des nitrures déjà formés.

La diminution des contraintes en proche surface est principalement expliquée dans la littérature par un fluage thermiquement activé du matériau. Ainsi les contraintes résiduelles macroscopiques sont relaxées par déformations inélastiques, le seuil de plasticité du matériau n'étant jamais atteint. Les modélisations mécaniques corrént ce mécanisme de fluage qui repose sur une description de l'évolution du maximum de contraintes en fonction du temps et de la température. Cependant, des contradictions existent entre l'origine du fluage, la non observation de lignes de dislocations, les déformations plastiques résiduelles nulles, rendant difficile la caractérisation d'un comportement viscoplastique du matériau au cours du traitement.

La relaxation des contraintes est également expliquée par la présence de carbone qui diffuse au cours du traitement entraînant une décarburation de la surface et un enrichissement au voisinage du front de diffusion. La dissolution des carbures, source de carbone, entraîne la genèse de contraintes résiduelles de traction, les carbures ayant une masse volumique plus faible que la matrice ferritique. Ainsi certains auteurs s'accordent à dire que la relaxation des contraintes en proche surface est la conséquence de la décarburation superficielle au cours de la nitruration. Il est cependant difficile de discerner si les auteurs font référence à une dissolution de la cémentite se formant au cours du traitement ou des carbures de revenu. En effet, les modèles se basent sur les travaux de Oettel qui a déterminé la contrainte qui résulte de la fraction de cémentite en fonction de l'évolution de la teneur en carbone.

La transformation des carbures est toujours omise dans chacun des raisonnements. Il ne s'agit pas de parler de la dissolution de cémentite, mais plutôt de parler de la transformation des carbures en nitrures d'éléments d'alliage. En effet, les observations expérimentales montrent que les nitrures incohérents sont le résultat de la transformation des carbures initiaux. Le carbone libéré diffuse en général aux joints de grains de la matrice au sein de la couche de diffusion et ségrège sous forme de cémentite alliée. Aussi plusieurs auteurs indiquent soit une diminution de la quantité de fer dans les nitrures par rapport à celle des carbures originels, soit une diminution de la taille des nitrures par rapport à celles des carbures originels du fait d'une perte en atomes de fer. La transformation des carbures est plus complexe qu'elle ne laisse paraître et peut s'écrire schématiquement :



En fonction des carbures intra- ou intergranulaires, la transformation s'accompagne d'une transformation en cémentite ou d'une dissolution en ferrite. Ainsi il ne s'agit pas d'une simple précipitation de nitrures d'éléments d'alliage qui s'accompagne d'une variation de volume positive, comme l'indique la différence de masses volumiques rappelée sur la figure 2.33 ( $\rho_{MN} < \rho_{M_{23}C_6/M_7C_3}$ ). Il semble nécessaire de considérer une variation de volume négative du fait de la transformation en cémentite ou dissolution en ferrite puisque  $\rho_{M_{23}C_6/M_7C_3/M_4C_3} < \rho_{M_3C} < \rho_{\alpha-Fe}$ . Dans le cas de la transformation des carbures  $M_4C_3$  en nitrures, la précipitation s'accompagne d'une variation de volume négative dans tous les cas puisque  $\rho_{M_4C_3} < \rho_{MN}$ .

De plus, si une décarburation a lieu, une diminution de la fraction volumique totale de précipités est également envisageable. Par conséquent, un déchargement mécanique de la surface peut apparaître.

A l'inverse l'enrichissement en carbone au voisinage du front de diffusion peut se traduire de plusieurs façons. Soit une augmentation de la précipitation de cémentite en fin de couche de diffusion, soit une précipitation de carbures de revenu en avant du front de diffusion si le carbone diffuse dans cette zone. De manière générale, les auteurs s'accordent sur l'augmentation de la fraction de carbures au voisinage de cet enrichissement mais sans spécifier la nature des carbures. Ce point est également important car si de nouveaux carbures précipitent, la précipitation va s'accompagner d'une variation de volume positive et donc de contraintes résiduelles de compression. Cependant, si une précipitation de carbures de revenu est observée en avant du front de diffusion, zone où l'azote n'a pas encore diffusé, une augmentation de la fraction volumique de carbures est alors envisageable. Par conséquent, lorsque l'azote diffuse dans cette zone au cours

du traitement, la répartition entre nitrures issus de la solution solide de la matrice ferritique et nitrures issus de la transformation des carbures est modifiée au détriment des nitrures semi-cohérents. Or cette transformation des carbures semble accompagner d'une variation de volume beaucoup plus faible. Il est donc possible de supposer une diminution du niveau de contraintes résiduelles maximales au cours du traitement du fait de la rétro diffusion du carbone.

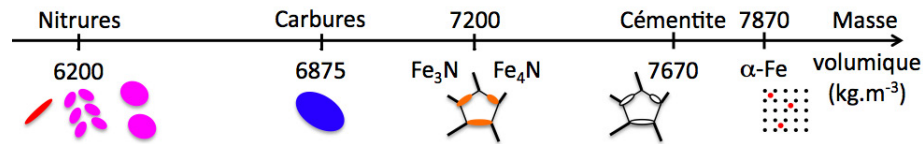


FIG. 2.33 – Masses volumiques des différentes phases présentes au cours du traitement de nituration. La variation de volume accompagnant un type de précipitation évolue en sens inverse des masses volumiques.

Pour toutes ces raisons, l'étude expérimentale de ce travail de thèse s'est organisée autour de la redistribution en carbone. Il ressort de l'étude bibliographique comme étant la cause majeure de l'évolution des contraintes. Tout d'abord, une étude préliminaire de l'évolution des contraintes résiduelles a été réalisée sur alliages industriels en fonction de différentes conditions de nituration afin de sélectionner les paramètres procédé et matériau les plus influents. Une étude de la répartition de cémentite a été réalisée en parallèle de l'évolution des contraintes résiduelles dans ces mêmes alliages industriels. Par la suite, une étude similaire a été réalisée sur des alliages synthétiques ou encore de référence. Leur composition et les paramètres de nituration employés sont le résultat de l'étude préliminaire sur alliages industriels. En fonction des observations, la caractérisation des phases présentes à différentes profondeurs pour différents temps de traitement a également été entreprise sur une nuance synthétique. Les profondeurs sont caractéristiques de la redistribution du carbone et de l'évolution des contraintes afin d'apporter des éléments de réponse quant aux cinétiques des transformations de phases. Il s'agit du front de diffusion avec l'enrichissement en carbone, du maximum de contraintes et enfin de la profondeur correspondant à la décarburation. Il sera possible de généraliser les observations et de conclure sur l'influence des éléments d'alliage ainsi que du carbone sur la genèse des contraintes résiduelles de nituration.

### 2.8.2 Modélisation du traitement

Afin de pouvoir prendre en compte l'état mécanique d'une pièce suite aux différents procédés d'élaboration et de traitement dans les calculs de tenue en service, une modélisation de chaque étape de la vie de cette pièce est nécessaire. De nombreux modèles de diffusion de l'azote ont été développés afin de prédire le gradient chimique et les profondeurs de nituration.

Bien que tous les modèles présentés permettent **de comprendre** l'origine des contraintes résiduelles et leur évolution au cours du traitement de nituration, ils ont quelques désavantages :

- ils ne sont valables, pour une partie d'entre eux, que dans le cas du fer pur et ne représentent donc pas les alliages industriels.
- ils ne décrivent pas l'évolution de la microstructure, qui est à l'origine de la relaxation des contraintes dans le cas des systèmes fer-éléments d'addition.
- ils ne déterminent que les contraintes résiduelles macroscopiques du matériau. Ceci est un problème si les comparaisons se font avec des analyses de contraintes par diffraction des rayons X et la méthode des  $\sin^2\Psi$  par exemple. En effet, cette méthode permet de déterminer les contraintes résiduelles moyennes  $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$  dans la matrice ferritique [CLMS81]. Il est donc indispensable de développer des modèles en adéquation avec les méthodes expérimentales à disposition.

- ils ne prennent en compte que l'équilibre mécanique macroscopique de la surface nitrurée. Les incompatibilités de déformation à la fois macroscopiques mais aussi à l'échelle des phases ne sont point considérées.
- ils reposent sur des lois phénoménologiques nécessitant des études préliminaires pour chaque cas envisagé (type de nitruration, matériau). Une étude de la relaxation des contraintes en fonction du temps et de la température de nitruration est indispensable pour déterminer les paramètres des lois de fluage. La redistribution du carbone n'est pris en compte que par l'évolution du niveau de contraintes en fonction de la variation de la teneur en carbone.
- aucun ne considère l'état initial du matériau, principalement dans le cas des nuances à base de carbone. En d'autres termes, les transformations métallurgiques au cours du traitement de nitruration sont omises, comme la transformation des carbures initiaux en nitrides.

Le travail de cette thèse a donc consisté, en parallèle des observations expérimentales, au développement d'un modèle du traitement de nitruration. La nitruration est étudiée depuis quelques années au sein du laboratoire MecéSurf du CER Arts & Métiers ParisTech d'Aix-en-Provence [BAR92, LOC98, CHA00, GOR06]. Il s'agit d'un modèle tenant compte de la diffusion de l'azote ainsi que de la précipitation par l'intermédiaire d'un couplage avec le logiciel de calculs *ThermoCalc*. Un modèle mécanique de transition d'échelle de type auto cohérent permet de déterminer les contraintes résiduelles dans chacune des phases présentes (matrice ferritique, précipités) ainsi qu'à l'échelle macroscopique. La description de ce modèle et de chacune des étapes de diffusion, de précipitation, de calculs de la variation de volume et calculs mécaniques sera réalisée dans la dernière partie de ce document. Les observations expérimentales permettront d'apporter des modifications cruciales au modèle et d'expliquer l'évolution des contraintes résiduelles au cours du traitement.



# Étude expérimentale

## Sommaire

<b>3.1</b>	<b>Techniques expérimentales . . . . .</b>	<b>52</b>
3.1.1	Microscopie optique . . . . .	52
3.1.1.1	Préparation des échantillons . . . . .	52
3.1.1.2	Équipement . . . . .	52
3.1.2	Microscopie à balayage . . . . .	52
3.1.2.1	Préparation des échantillons . . . . .	52
3.1.2.2	Équipement . . . . .	53
3.1.3	Microscopie électronique en transmission . . . . .	53
3.1.3.1	Préparation des échantillons . . . . .	53
3.1.3.2	Équipement . . . . .	53
3.1.4	Filiation de dureté . . . . .	53
3.1.5	Diffraction des rayons X . . . . .	53
3.1.6	Analyses chimiques . . . . .	55
3.1.6.1	Microsonde à balayage . . . . .	55
3.1.6.2	Spectrométrie à décharges électroluminescentes . . . . .	56
<b>3.2</b>	<b>Étude préliminaire sur alliages industriels . . . . .</b>	<b>56</b>
3.2.1	Introduction . . . . .	56
3.2.2	Influence des éléments d'alliage sur l'évolution des propriétés mécaniques . . . . .	57
3.2.3	Stabilité des propriétés mécaniques de nitruration . . . . .	61
3.2.4	Influence de la température de revenu post-nitruration . . . . .	62
3.2.5	Précipitation de la cémentite . . . . .	65
3.2.5.1	La couche de diffusion . . . . .	65
3.2.5.2	Influence de la taille des grains . . . . .	68
3.2.5.3	L'interface couche de combinaison - couche de diffusion . . . . .	70
3.2.6	Bilan . . . . .	71
<b>3.3</b>	<b>Étude sur alliages synthétiques . . . . .</b>	<b>73</b>
3.3.1	Caractérisation métallurgique des couches nitrurées . . . . .	73
3.3.2	Évolution des caractéristiques de nitruration . . . . .	77
3.3.2.1	Enrichissement en azote . . . . .	77
3.3.2.2	Durcissement . . . . .	78
3.3.2.3	Contraintes résiduelles . . . . .	80
3.3.3	Redistribution du carbone . . . . .	83
3.3.4	Bilan . . . . .	84
<b>3.4</b>	<b>Caractérisation de la nuance Fe-0,354%C-2,93%Cr nitrurée 10 et 100 h à 550 °C . . . . .</b>	<b>85</b>
3.4.1	L'interface couche de combinaison - couche de diffusion . . . . .	85
3.4.2	Le maximum de contraintes résiduelles . . . . .	87
3.4.3	Le front de diffusion . . . . .	88
3.4.4	Bilan . . . . .	88

Ce chapitre a pour objectif d'apporter des éléments de réponse quant au rôle des éléments d'addition dans la genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Des comparaisons entre des alliages industriels et synthétiques sont réalisées au travers de l'étude du durcissement et des contraintes résiduelles. Ce travail s'appuie également sur des calculs thermodynamiques afin de

faire le lien avec la composition chimique de ces nuances (annexe A.1). Une attention sera portée sur l'influence du rapport initial entre les éléments d'addition en solution solide de substitution dans la matrice et ceux piégés par la précipitation des carbures de revenu. Enfin, des observations de la microstructure d'une surface nitrurée à différents temps de traitement permettront une meilleure compréhension de la distribution et de l'évolution des contraintes résiduelles au cours du traitement de nitruration.

**Toutes les nuances de cette étude**, qu'elles soient industrielles ou synthétiques, **ont été élaborées** par d'Aubert & Duval, Groupe ERAMET. Les traitements thermiques avant nitruration et thermochimiques de nitruration ont également été réalisés par Aubert & Duval. A ce titre, seuls les paramètres indispensables à la compréhension du sujet seront donnés (temps et température de nitruration). Les paramètres techniques et technologiques restent **confidentiels**. Les échantillons sont prélevés dans la masse et découpés en parallélépipède d'environ 30 mm de côtés. Toutes les faces sont rectifiées avant essais de nitruration.

## 3.1 Techniques expérimentales

L'étude expérimentale a pour principal objectif de caractériser le gradient de contraintes résiduelles en fonction du gradient de microstructure suite au traitement de nitruration. Cette caractérisation se concentre sur une épaisseur superficielle d'environ 1 mm soumis à d'importants gradients chimique, de microstructure et mécanique. La caractérisation des phases en fonction de la profondeur est réalisée par microscopies optique, microscopie électronique à balayage et microscopie en transmission. La diffraction des rayons X complète ces observations au travers d'analyses de phases et d'analyses de contraintes résiduelles.

### 3.1.1 Microscopie optique

#### 3.1.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons pour observations en coupes transverses sont tout d'abord découpés à la scie abrasive (Struers CBN, liant de résine, haute concentration) puis enrobés à chaud avec une résine époxy (Buehler EPOMET). La température d'enrobage est comprise entre 140 et 180 °C et ne présente aucun risque de modification microstructurale de la surface des échantillons revenus et nitrurés au delà de 590 et 500 °C respectivement. Un polissage abrasif est réalisé sur papier au carbure de silicium P180 à P1200. Chaque changement de papier est précédé d'un rinçage de l'échantillon à l'eau puis à l'éthanol. Le polissage se termine par suspensions diamantées de 3 et 1  $\mu\text{m}$ . Les échantillons sont finalement nettoyés aux ultra-sons pendant plusieurs minutes. Avant chaque observation, les surfaces polies sont attaquées chimiquement par une solution de nital 3 % (3 mL d'acide nitrique + 97 mL d'éthanol) pendant quelques secondes afin de révéler la microstructure des surfaces nitrurées.

#### 3.1.1.2 Équipement

Les observations sont réalisées avec un microscope optique Olympus BX41M équipé d'une caméra PixelLink au laboratoire MécaSurf. Les analyses d'images ont été réalisées à l'aide du logiciel d'imagerie ImageJ.

### 3.1.2 Microscopie à balayage

#### 3.1.2.1 Préparation des échantillons

Une procédure de préparation des échantillons identique à celle pour les observations optiques est employée.

Pour les observations aux électrons rétro-diffusés (imagerie par contraste chimique), un polissage supplémentaire est réalisé avec une solution d'alumine 0,05  $\mu\text{m}$ . Afin d'obtenir la surface



la plus plane possible et éviter les effets de relief néfastes aux électrons rétro-diffusés, aucune attaque chimique n'est utilisée. Cette procédure est également utilisée pour les analyses EBSD (Electron Back Scattered Diffraction).

### 3.1.2.2 Équipement

Un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JMS 6400 a été utilisé au laboratoire MécaSurf. Ce microscope est équipé d'un spectromètre X par dispersion d'énergie (EDS) permettant des analyses chimiques élémentaires avec une tension d'accélération de 20 kV. Les analyses EBSD sont réalisées grâce au montage d'une caméra HKL et une tension d'accélération de 20 kV. La résolution du microscope associée à l'étude de surface d'acier martensitique présentant un gradient de contraintes résiduelles, n'ont permis d'atteindre dans le meilleur des cas qu'un taux d'indexation de 55 %.

### 3.1.3 Microscopie électronique en transmission

#### 3.1.3.1 Préparation des échantillons

Les observations au microscope électronique en transmission ont été réalisées sur lames minces. Elles ont été préparées par FIB (Focused Ion Beam) au laboratoire CP2M de l'Université Paul Cézanne de Marseille. L'architecture de ce microscope est similaire à un microscope électronique à balayage si ce n'est qu'en lieu et place d'un faisceau d'électrons se trouve un faisceau d'ions gallium. Cette caractéristique permet, avec un courant de faisceau important, de réaliser des enlèvements de matière ciblés en surface d'un matériau, comme les joints de grains par exemple. La procédure de réalisation des lames est automatisée jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ 1  $\mu\text{m}$ . L'amincissement est ensuite porté à 50 nm par polissages successifs de par et d'autre de la lame. Un faible courant de faisceau est utilisé afin d'éviter une implantation trop importante d'ions gallium au sein de la lame ainsi qu'une amorphisation du matériau.

#### 3.1.3.2 Équipement

La préparation des lames minces est réalisée sur un Philips FIB 200 TEM. Un microscope électronique en transmission de type JEOL JEM 2010F a été utilisé pour les observations en hautes résolutions. La nature des phases présentes a été obtenue à l'aide de l'analyse des clichés de diffraction.

### 3.1.4 Filiation de dureté

Chaque couche nitrurée a été caractérisée par filiations de dureté afin de déterminer la profondeur efficace de nitruration [NOR75]. Les mesures de dureté ont ainsi été réalisées sur coupe transverse avec un microduromètre Leica VMHT sur lequel est monté une caméra Sony IRIS CCD au laboratoire MécaSurf. La préparation des échantillons est identique à celle utilisée pour les observations optiques. Aucune attaque chimique n'est cependant réalisée afin de faciliter la mesure des empreintes. Une charge de 1,982 N a été appliquée pendant 15 secondes. Le gradient de dureté est obtenu en réalisant successivement trois empreintes tous les 40  $\mu\text{m}$  en moyenne. La distance entre deux empreintes est gardée supérieure à trois fois leurs diagonales afin d'éliminer toute influence des empreintes les unes avec les autres.

### 3.1.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée afin de compléter les analyses de phase mais aussi pour l'analyse des contraintes résiduelles. Ce travail a été effectué sur un diffractomètre Siemens D500 avec une anode de chrome ( $\lambda = 0,228975 \text{ nm}$ ).

La diffraction des rayons X permet l'analyse des phases dont la fraction volumique est au moins de 3 à 5 % [CLMS81]. Ces analyses ont essentiellement été réalisées à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion afin de caractériser les gradients de nitrures de fer et de cémentite caractéristiques de cette région. Les nitrures d'éléments d'alliage sont par ailleurs de taille et de morphologie insuffisantes pour une caractérisation de leur fraction volumique ainsi que de leur état de contraintes résiduelles.

Chaque profondeur étudiée a fait l'objet :

- d'une analyse de phases en faisant varier l'angle de diffraction  $2\theta$  de 40 à 140 degrés avec un pas angulaire de 0.032 degrés. Les spectres obtenus sont ensuite traités sur le logiciel PROFILE de Siemens en comparant le spectre expérimental avec les spectres théoriques de chaque phase susceptible d'être présente au sein de la couche nitrurée. Le logiciel utilise la base de données JCPDS-2 [JCP02].
- d'une analyse de contraintes résiduelles dont les conditions expérimentales sont données dans le tableau 3.1. Les contraintes résiduelles sont ensuite déterminées grâce au logiciel STRESS de Siemens.

Des enlèvements de matière sont réalisés par voie électrochimique à l'aide d'une polisseuse Struers LectroPol-5. Cette technique est notamment adaptée à l'analyse des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur puisqu'aucune contrainte supplémentaire n'est introduite.

La méthode employée pour l'analyse des contraintes résiduelles est la méthode des  $\sin^2\Psi$  [CLMS81]. Il sera simplement rappelé que les contraintes résiduelles ainsi déterminées correspondent aux **contraintes moyennes**  $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$  **dans la matrice ferritique** ( $z$  étant la profondeur), et donc à des contraintes résiduelles à l'échelle d'une phase. En effet, la fraction volumique de nitrures et leur taille ne permettent pas de réaliser une analyse complète.

Par ailleurs, l'étude des pics de diffraction peut apporter de nombreuses informations quand à la microstructure moyenne des volumes diffractants. Un volume diffractant, ou Domaine Cohérent de Diffraction, est défini comme l'ensemble des colonnes d'éléments diffusants contenues au sein d'un cristallite [MAB96, CS01]. Les frontières de ces volumes diffractants correspondent ainsi aux défauts de la microstructure. L'intensité d'un pic de diffraction peut être vue comme la somme des intensités des pics élémentaires de chaque volume diffractant de même orientation cristallographique. L'élargissement des pics de diffraction intervient donc en fonction des défauts qui caractérisent les volumes diffractants :

- différence de composition chimique ;
- taille ou volume des domaines diffractants ;
- déformations élastiques et plastiques ;
- hétérogénéités de déformations élastiques et plastiques.

Dans le cas des couches nitrurées, Barrallier et Locquet ont montré que l'élargissement des pics de diffraction de la matrice ferritique pouvait être directement relié à la taille des domaines cohérents qui diffractent [BAR92, LBSC97, LOC98]. En outre, l'évolution des largeurs intégrales est inversement proportionnelle à l'évolution de la taille des domaines cohérents. En effet, les déformations plastiques résiduelles après traitement sont nulles. Par observations de la microstructure en microscopie électronique en transmission, ils ont pu vérifier que la taille des domaines cohérents obtenus par analyses des pics de diffraction correspondait globalement à la distance moyenne entre précipités. Il sera donc intéressant de faire référence à l'évolution des largeurs intégrales afin d'avoir une idée de l'évolution de la microstructure.

Toutefois, aucune conclusion ne pourra être faite sans des analyses complémentaires réalisées en parallèle comme des filiations de dureté. Par exemple dans le cas d'une diminution des largeurs intégrales, on peut en déduire une augmentation de la taille des domaines qui diffractent. Ceci correspond aussi bien à une diminution de la taille des précipités qu'à une diminution de leur fraction volumique, les deux cas pouvant très bien se réaliser simultanément. Dans le cas des couches nitrurées, il a été vu dans la partie bibliographique, que le durcissement est généralement

décrit par un mécanisme de franchissement de type Orowan (mécanisme de contournement). Ainsi, si on dispose de l'évolution du durcissement, on pourra principalement conclure à une diminution de la taille des précipités si la dureté augmente, mais à une diminution de la fraction volumique si le durcissement diminue.

Cependant, ces hypothèses sont plus difficiles à émettre si plusieurs transformations de phase apparaissent simultanément. Un exemple dans le cas des couches nitrurées serait la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage qui sont issus à la fois de la solution solide de la matrice ferritique et de la transformation des carbures de revenu.

	Paramètres	$Fe_\alpha$
Matériau	Module d'Young (MPa)	210000
	Coefficient de Poisson	0,29
	Facteur d'anisotropie	1,390
Diffraction	Montage goniomètre	$\omega$
	Longueur d'onde ( $\lambda K_\alpha$ ) (nm)	0,2291
	Plan de diffraction	{2 1 1}
	Position du détecteur ( $2\Theta$ )	155°
Acquisition	Amplitude d'oscillation $2\Theta$	+/- 3°
	Pas d'acquisition $2\Theta$	0,032°
	Méthode de calcul	elliptique
	Angles $\Phi$	0°
	Angles $\Psi$	-42,61° ; -37,76° ; -32,69° ; -27,16° ; -20,7° ; -11,77° ; 0° ; 16,78° ; 24,09° ; 30° ; 35,26° ; 40,20° ; 45,00°
	Temps d'acquisition par angle $\Psi$ (s)	de 40 à 300 s
Traitement	Zone de traitement	148° - 162°
	Lissage par une fonction Pseudo-Voigt 2	
	Détermination de la position du pic	Barycentre avec soustraction du bruit de fond

TAB. 3.1 – Paramètres expérimentaux des analyses de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X.

### 3.1.6 Analyses chimiques

Des profils de concentration d'azote et de carbone ont également été réalisés sur divers échantillons par microsonde à balayage et spectrométrie à décharges électroluminescentes.

#### 3.1.6.1 Microsonde à balayage

**Préparation des échantillons** : Les analyses en microsonde à balayage ont été réalisées sur coupes transverses au Centre de Recherche de Trappes (CRT) du Groupe ERAMET. Les échantillons sont enrobés avec une résine méthacrylate de méthyle chargée en poudre de fer et d'acier. Un prépolissage au carbure de silicium est réalisé, suivi d'un polissage diamant jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ . Les surfaces polies sont finalement traitées par une solution de nettoyage décontaminante.

**Équipement** : Une microsonde CAMECA SX100 est utilisée. Un balayage d'oxygène de décontamination carbone sous le faisceau est par ailleurs mis en œuvre. Les étalonnages carbone et azote ont été vérifiés sur des matériaux connus.

### 3.1.6.2 Spectrométrie à décharges électroluminescentes

**Préparation des échantillons :** Les analyses en spectrométrie à décharges électroluminescentes (SDL) ont été faites sur coupes parallèles aux surfaces nitrurées au Département Chimie de l'IUT de Poitiers. Des analyses d'environ 30 minutes correspondant à une pulvérisation (cratère) d'environ 180-200  $\mu\text{m}$  ont été réalisées. Entre chaque analyse, l'ensemble des échantillons est re-surfacé à la rectifieuse en enlevant l'équivalent de la profondeur de cratère. Une vérification de la profondeur de cratère lors de la rectification est réalisée par différence de focalisation au microscope optique 40X ( $\pm 10 \mu\text{m}$ ).

**Équipement :** Un appareil GD-Profilier d'HORIBA Jobin Yvon est utilisé avec une anode de diamètre 2 mm, une excitation RF non pulsé avec une puissance de 20 W et une pression d'argon ultra-pur de 620 Pa. Les raies spectrales utilisées pour chaque élément sont détectées par photomultiplicateurs dont la haute tension est commandée en boucle avec l'intensité détectée afin d'éviter tout problème de saturation, de non linéarité et de manque de sensibilité. Un balayage des optiques par diazote permet la mesure des longueurs d'onde des éléments légers situées dans l'ultra-violet. La quantification des mesures (intensité et temps de pulvérisation) des éléments à analyser (Fe, N, C, O et Cr principalement) s'effectue par étalonnage sur une quinzaine d'étalons divers (aciers, alliages base Al, Ti, couche TiN...).

## 3.2 Étude préliminaire sur alliages industriels

### 3.2.1 Introduction

L'objectif est d'étudier la genèse et l'évolution des contraintes résiduelles au cours du traitement de nitruration. Afin de limiter les paramètres déjà nombreux (temps, température, potentiel de nitruration, éléments d'addition), une étude préliminaire a été réalisée sur quelques alliages industriels couramment employés en nitruration chez Aubert & Duval.

Il s'agit principalement de déterminer la nature des éléments d'alliage qui ont le plus d'influence sur les contraintes résiduelles. La stabilité des contraintes résiduelles après traitement a également été étudiée par un revenu post-nitruration à flux nul en azote. Les compositions chimiques des alliages ainsi que les conditions de traitements (étude 1) sont données dans les tableaux 3.2 et 3.3. Pour raison de confidentialité, les cycles de nitruration et potentiels de nitruration ne sont pas donnés.

L'influence de la température de revenu avant nitruration a également été étudiée. Les nuances utilisées ainsi que les températures de revenu et conditions de nitruration (étude 2) sont indiquées dans le tableau 3.3. Le choix des températures s'est porté d'une part sur une température de revenu classique des aciers (620 °C), et d'autre part sur une température minimale qui ne risque pas d'entraîner des modifications de propriétés mécaniques à cœur au cours du traitement de nitruration (590 °C). Deux traitements de nitruration *A* et *B* sont réalisés avec des potentiels de nitruration  $K_N$  tels que  $K_N^A > K_N^B$ .

Enfin, quatre échantillons de la nuance 32CrMoV13 ont été élaborés et nitrurés à 520 °C pendant 100 h afin d'étudier la répartition de la cémentite aux joints de grains au sein de la couche de diffusion en fonction de la taille des grains (étude 3). La cémentite étant facilement mise en évidence par attaque chimique, elle représente un moyen simple pour l'étude de la répartition du carbone au sein d'une couche de diffusion. La température de revenu avant nitruration est de 620 °C. Les tailles de grains obtenues sont de 15, 25, 50 et 85  $\mu\text{m}$  en moyenne.

Nuance (Spéc. Européenne)	Désignation A&D	Composition (%m.)							
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Al
34CrMo4	F65	0,345	0,242	0,763	0,07	1,08	0,22		0,003
32CrMoV5	GKP	0,329	0,149	0,602	0,74	1,39	1,18	0,3	0,189
32CrMoAl7-10	LK5	0,311	0,33	0,56	0,13	1,73	0,3		0,94
31CrMo12	GK3	0,288	0,262	0,506	0,26	2,94	0,41	0,05	0,01
33CrMoV12-9	GKH	0,318	0,287	0,532	0,09	3	0,83	0,27	0,013
40CrMoV13-9	GH4	0,393	0,277	0,597	0,07	3,31	0,91	0,19	

TAB. 3.2 – Composition chimique des nuances industrielles de l'étude.

Nuance	étude 1			étude 2	
	Température de revenu (°C)	Nitruration	Revenu post-nitruration	Températures de revenu (°C)	Nitruration
34CrMo4	590-675	520 °C 48 h	420 °C 192 h (sauf 32CrMoV5)	-	-
32CrMoV5	675			590/620	520 °C - 120 h
32CrMoAl7-10	620-680			-	-
31CrMo12				-	-
33CrMoV12-9				590/620	520 °C - 120 h
40CrMoV13-9	660	-	-		

TAB. 3.3 – Traitements d'élaboration, de nitruration et de revenu post-nitruration des nuances industrielles du tableau 3.2.

### 3.2.2 Influence des éléments d'alliage sur l'évolution des propriétés mécaniques

Les éléments d'addition qui entrent le plus couramment au sein de la composition des aciers de nitruration sont le chrome, le nickel, le manganèse, le silicium, le vanadium, le molybdène ainsi que l'aluminium. Le manganèse, le nickel et le silicium sont principalement des éléments antioxydants dans le cas des aciers, les deux premiers augmentant également la trempabilité. Il ne sera donc fait référence qu'aux chrome, vanadium, molybdène et aluminium. Ces éléments ont la particularité d'être *alphanagènes*, de former des carbures durcissants et comme dans le cas des carbures de vanadium de fixer la taille des grains. L'aluminium intervient quant à lui comme élément antioxydant ou encore dans certains processus de durcissement, la nitruration étant un très bon exemple. Aussi Ginter a montré que le chrome et l'aluminium sont les éléments ayant le plus d'influence sur l'enrichissement en azote et le durcissement [GIN06].

Les nuances répondent toutes à certaines caractéristiques mécaniques semblables à cœur comme une limite d'élasticité  $R_{p02}$  et une résistance mécanique  $R_m$  de l'ordre de 700-900 MPa et 950-1100 MPa respectivement. Ainsi les nuances obtenues présentent des niveaux de dureté à cœur de l'ordre de 300-400 HV<sub>1,98N</sub>. La distribution initiale des carbures (morphologie, fraction) est donc relativement équivalente entre chaque nuance. Des calculs thermodynamiques à la température de revenu ont été réalisés et sont regroupés en annexe A.1. On montre ainsi qu'à l'équilibre, les carbures présents au sein du matériau à cœur sont essentiellement de type M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et dans une moindre mesure VC/V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

► *Vanadium et molybdène* : Tout d'abord, la figure 3.1.a donne l'influence des éléments molybdène et vanadium sur les contraintes résiduelles par comparaison entre les nuances 31CrMo12 et 33CrMoV12-9. Ces deux nuances contiennent une fraction de chrome voisine de 3 %m. Les niveaux de contraintes maximales présentent une différence d'environ 100 MPa. Aucune différence notable, si ce n'est une dureté à cœur plus élevée de 50 HV<sub>1,98N</sub>, n'est observée sur les profils de dureté (figure 3.2.a). Ils présentent une profondeur efficace de nitruration voisine de l'ordre de 345 μm. Le figure 3.3.a montre que la variation des largeurs intégrales est elle aussi négligeable

par rapport aux incertitudes d'analyses.

Ces deux éléments ont globalement une faible influence sur les propriétés. En effet, le vanadium conduit à la précipitation de carbures de type VC/V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> qui se transforment en carbonitrides de vanadium V(N,C) lors du traitement de nitruration. Ces carbonitrides ont la propriété d'être quasi similaires aux carbures initiaux en termes de morphologie, position et fraction massique [GIN06]. Cette transformation conduit également à une diminution de la variation de volume puisque  $\rho_{VC} = 5260 \text{ kg.m}^{-3} < \rho_{VN} = 6080 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Dans le cas du molybdène, cet élément se substitue au chrome et au vanadium, c'est-à-dire au sein de la solution solide et des carbures M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et VC/V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Il s'agit d'un atome de masse molaire deux fois plus importante (95,94 g.mol<sup>-1</sup>). Il conduit ainsi à augmenter la masse volumique des nitrures et donc à diminuer les déformations volumiques et la mise en contraintes. Pour référence, la masse volumique du nitrure de molybdène Mo<sub>2</sub>N est de 9475 kg.m<sup>-3</sup> !

L'augmentation du niveau de contraintes résiduelles s'explique par une modification du rapport entre la fraction d'éléments d'addition en solution solide et celle au sein des carbures de revenu. En effet, la solution solide conduit à la précipitation de nitrures semi-cohérents qui remplacent un volume de ferrite et s'accompagnent d'une variation de volume importante du fait de l'écart entre les masses volumiques (6200 et 7875 kg.m<sup>-3</sup> respectivement). Par conséquent, une augmentation des contraintes résiduelles est observée. Cette hypothèse est corrélée par des calculs *Thermo-Calc* qui indiquent avant nitruration à la température de revenu une fraction d'éléments d'alliage (Cr+V+Mo+Mn) en solution solide de l'ordre de 1,45 %at. dans la nuance 31CrMo12 contre 1,84 %at. pour l'acier 33CrMoV12-9, avec une fraction molaire de carbures M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>/M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> semblable dans les deux cas (5,37 et 5,34 %mol. respectivement). Par ailleurs, la transformation des carbures M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> en nitrures conduit également à une augmentation des déformations volumiques mais dans une moindre mesure puisque la différence de masse volumique avec les nitrures est moins importante ( $\Delta\rho \sim 700 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

► *Chrome* : L'influence du chrome est mise en évidence par la figure 3.1.a avec la nuance 34CrMo4 qui ne contient que 1 %m. de chrome contre 3 %m. pour les nuances 33CrMoV12-9 et 31CrMo12. Ainsi une différence d'environ 250 MPa caractérise les niveaux de contraintes maximales. L'étendue du champ de contraintes augmente lorsque la teneur en chrome diminue. Il en va de même pour la profondeur efficace de nitruration qui passe de 430 à 345  $\mu\text{m}$  lorsque la teneur en chrome augmente de 1,86 %m. entre les nuances 34CrMo4 et 31CrMo12 (figure 3.2.a). Le durcissement superficiel augmente quant à lui de l'ordre de 150 HV<sub>1,98N</sub>. Les largeurs intégrales augmentent également de manière considérable avec la teneur en chrome, ce qui indique une diminution des volumes diffractants et donc une diminution des distances moyennes entre précipités au sein de la couche nitrurée (cf. §3.1.5).

La comparaison entre les nuances 33CrMoV12-9 (3 %m.Cr) et 40CrMoV13-9 (3,3 %m.Cr) des figures 3.1.b, 3.2.b et 3.3.b montre des propriétés équivalentes entre ces deux aciers lorsqu'on augmente la teneur en chrome de 0,3 %m. et celle de carbone de 0,075 %m. Les calculs thermodynamiques indiquent alors une teneur en éléments d'alliage (Cr+V+Mo+Mn) en solution solide dans la matrice supérieure pour la nuance 33CrMoV12-9 de l'ordre de 1,84 %at. contre 1,66 %at. pour la nuance 40CrMoV13-9. D'autre part, la fraction molaire de carbures est plus importante d'environ 1,47 %mol. dans le cas de la nuance 40CrMoV13-9. Par conséquent, cet exemple montre bien l'influence de la fraction initiale des carbures par rapport à la fraction d'éléments d'alliage en solution solide de substitution sur la genèse des contraintes résiduelles.

De plus, la différence de largeurs intégrales indique une distance moyenne entre précipités plus faible à cœur dans le cas de l'acier de nuance 40CrMoV13-9 qui s'explique par la fraction molaire de carbures plus importante. Comme ces échantillons ont un durcissement semblable à cœur, la fraction de carbures dans le cas de la nuance 40CrMoV13-9 semble se caractériser par une taille de précipités plus importante. Au sein de la couche nitrurée dans le cas de la nuance 40CrMoV13-9, l'augmentation des largeurs intégrales (ou diminution des volumes diffractants) peut s'expliquer d'une part par l'augmentation de la fraction de nitrures due à une teneur plus importante en

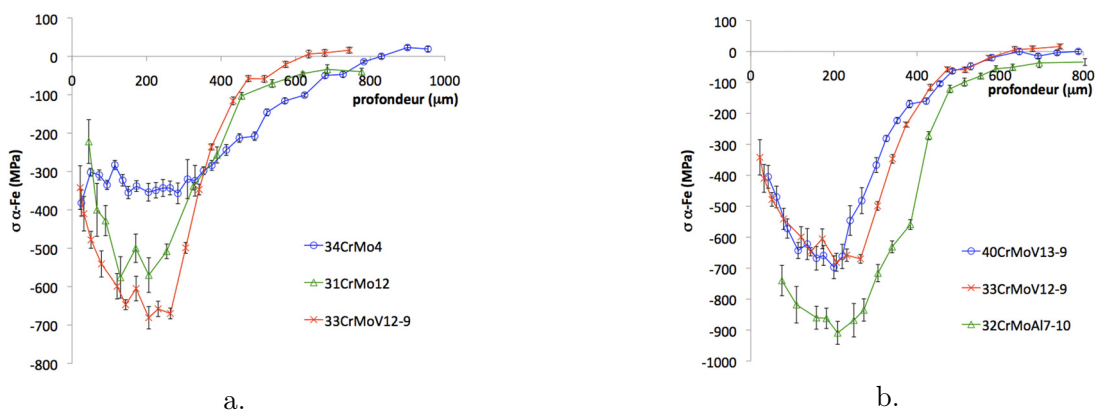


FIG. 3.1 – Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas des nuances (a) 34CrMo4, 31CrMo12 et 33CrMoV12-9 et (b) 40CrMoV13-9 et 32CrMoAl7-10 niturées 48h à 520°C.

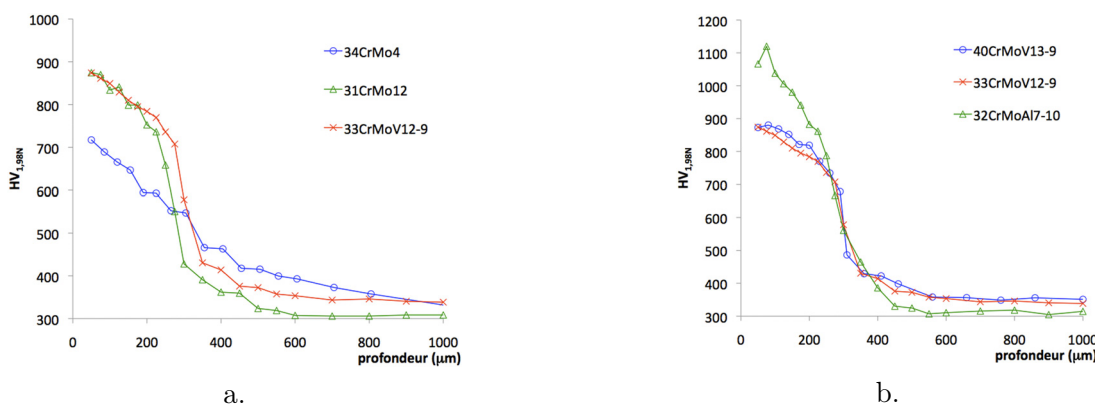


FIG. 3.2 – Filiations de dureté dans le cas des nuances (a) 34CrMo4, 31CrMo12 et 33CrMoV12-9 et (b) 40CrMoV13-9 et 32CrMoAl7-10 niturées 48h à 520°C.

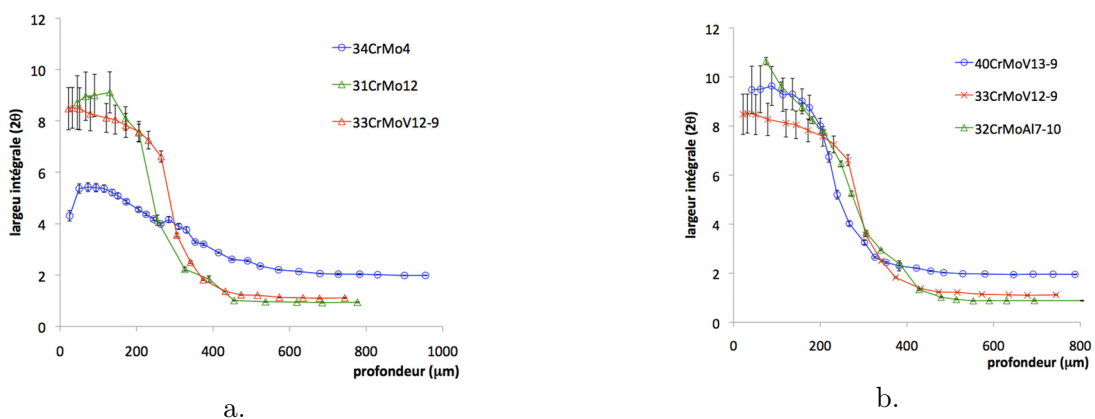


FIG. 3.3 – Largeurs intégrales obtenues par analyses des pics de diffraction de la famille de plan {211} de la ferrite dans le cas des nuances (a) 34CrMo4, 31CrMo12 et 33CrMoV12-9 et (b) 40CrMoV13-9 et 32CrMoAl7-10 niturées 48h à 520°C.

éléments d'alliage, et d'autre part par une taille de nitrures issus de la transformation des carbures plus importante. Enfin, la profondeur efficace de nitruration est de l'ordre de  $375 \mu\text{m}$ . Une diminution de la profondeur efficace de nitruration n'est donc pas observée avec une augmentation de la teneur en éléments d'alliage. Ceci est à mettre en parallèle avec une augmentation de la fraction initiale de carbures et une diminution de la solution solide de substitution du fait d'une fraction initiale de carbone supérieure de  $0,075 \text{ \%m}$ . Les atomes d'azote diffusent plus vite que la transformation des carbures ne se réalise.

Les atomes de chrome ont donc une influence positive sur l'évolution des propriétés mécaniques suite à la nitruration. Cet élément, en quantité plus importante par rapport aux autres éléments d'alliage, est réparti entre la solution solide de substitution de la matrice et la précipitation de carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Ainsi pour une fraction initiale de carbone donnée, augmenter la teneur en chrome augmente la fraction d'atomes en solution solide dans la matrice ferritique et par conséquent la fraction volumique de nitrures MN semi-cohérents à l'origine du durcissement supplémentaire après nitruration. Ces précipités étant de taille nanométrique et ayant une fraction volumique supérieure à celle des carbures initiaux, on observe également une diminution de la taille des domaines diffractants et donc une augmentation des largeurs intégrales. Les nitrures de chrome de masse volumique plus faible que les carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6/\text{M}_7\text{C}_3$  ou encore la ferrite ( $6200, 6900$  et  $7875 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivement), la variation de volume associée à cette précipitation augmente avec la fraction de chrome et les contraintes résiduelles sont plus importantes. La diminution de la profondeur efficace de nitruration et de l'étendue du champ de contraintes avec la teneur en chrome s'explique par une activité d'autant plus importante des atomes d'azote en surface. La cinétique de diffusion des atomes d'azote diminue avec l'augmentation de la fraction en éléments d'alliage. Une teneur en chrome trop importante associée à une augmentation de la fraction de carbone peut augmenter la fraction initiale de carbures, augmenter la profondeur efficace de nitruration et entraîner des contraintes résiduelles plus faibles. En comparant alors les rapports entre éléments d'alliage en solution solide et fraction de carbures de revenu des nuances  $33\text{CrMoV}12-9$  et  $40\text{CrMoV}13-9$ , l'activité thermodynamique des atomes d'azote est plus importante avec les atomes en solution solide dans la matrice ferritique.

► *Aluminium* : La figure 3.1.b montre l'apport des atomes d'aluminium vis à vis du traitement de nitruration et des contraintes résiduelles par comparaison entre les nuances  $40\text{CrMoV}13-9$ ,  $33\text{CrMoV}12-9$  et  $32\text{CrMoAl}7-10$ . Remplacé  $1,3 \text{ \%m}$  de chrome par  $1 \text{ \%m}$  d'aluminium s'accompagne d'une augmentation de  $250 \text{ MPa}$  des contraintes maximales. Une augmentation conséquente du durcissement de l'ordre de  $200 \text{ HV}_{1,98N}$  est mesurée en proche surface tandis que la profondeur efficace de nitruration reste voisine de  $375 \mu\text{m}$  (figure 3.2.b). Par ailleurs, les variations de largeurs intégrales restent relativement faibles entre ces échantillons (figure 3.3.b).

Le paragraphe §3.2.4 donne un deuxième exemple de l'influence des atomes d'aluminium sur les propriétés mécaniques entre les nuances  $33\text{CrMoV}12-9$  et  $32\text{CrMoV}5$ . Pour des conditions de nitrurations données, des propriétés mécaniques similaires sont ainsi obtenus si une fraction de  $1,6 \text{ \%m}$  de chrome est remplacée par  $0,2 \text{ \%m}$  d'aluminium. L'aluminium apporte dans ce cas un gain d'efficacité de nitruration qui se traduit par une augmentation de la profondeur efficace de nitruration.

Ces résultats s'expliquent principalement par des atomes d'aluminium fortement nitrurigènes, non carburigènes, et donc uniquement présents en solution solide dans la matrice ferritique. La fraction volumique de nitrures durcissants MN semi-cohérents nanométriques, et par conséquent le durcissement superficiel, augmentent d'autant plus. De même que précédemment, la distance moyenne entre précipités reste alors relativement faible. Les atomes d'aluminium en solution solide compensent l'absence d'atomes de chrome comme l'indique les calculs thermodynamiques du tableau 3.4. Enfin, les nitrures d'aluminium possèdent une faible masse volumique de l'ordre de  $4000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Les déformations volumiques associées à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage augmentent donc fortement et ce, même pour une teneur en chrome plus faible que dans le cas d'une nuance  $33\text{CrMoV}12-9$ . Ainsi la proportion de chrome et d'aluminium permet



d'abaisser la teneur globale en éléments d'alliage et donc d'augmenter la cinétique de diffusion des atomes d'azote tout en gardant des propriétés mécaniques équivalentes ou supérieures à la nuance 33CrMoV12-9.

Nuance	Composition de la solution solide (%at.)		Composition en carbures (%mol.)	
	Cr+V+Mo+Mn	...+Al	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> /M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	VC
33CrMoV12-9	1,84	-	5,34	0,59
32CrMoV5	1,21	0,39	4,96	0,98
32CrMoV7-10	0,79	1,90	4,94	-

TAB. 3.4 – Composition chimique de la solution solide de substitution de la matrice ferritique et fraction molaire des carbures présents au sein des nuances 33CrMoV12-9, 32CrMoV5 et 32CrMo117-10. Calculs thermodynamiques *Thermo-Calc* à la température de revenu de 660, 675 et 650°C respectivement.

### 3.2.3 Stabilité des propriétés mécaniques de nitruration

Afin d'étudier la stabilité des propriétés mécaniques après nitruration, un revenu post-nitruration a été réalisé sur différentes nuances. De manière générale, la stabilité des propriétés mécaniques est obtenue. Il est observé une poursuite du traitement de nitruration qui se caractérise par une augmentation de l'étendue du champ de contraintes ainsi qu'une augmentation de la profondeur efficace de nitruration. Ces variations restent toutefois relativement faibles.

Deux cas se distinguent cependant, à savoir les nuances 33CrMoV12-9 et 32CrMoAl7-10. En effet, le durcissement de la nuance 33CrMoV12-9 reste inchangé (figure 3.4). Mais un adoucissement de l'ordre de 50 HV<sub>1,98N</sub> en surface est mesuré dans le cas de la nuance 32CrMoAl7-10 après un revenu de 192 h à 420 °C à flux nul en azote (figure 3.5). De plus, les analyses de contraintes résiduelles indiquent une diminution du maximum de contraintes de l'ordre de 100 MPa pour ces deux nuances comme le montrent les figures 3.6 et 3.7.

Ginter a observé une diminution de l'enrichissement superficiel en azote de l'ordre de 0,2 %m. dans la cas de la nuance 32CrMoAl7-10. Cette différence d'enrichissement est beaucoup plus faible pour la nuance 33CrMoV12-9 [GIN06]. Une poursuite du traitement de nitruration a donc lieu lors de revenu à flux nul en azote. Ginter attribue cela à un retour à l'équilibre des nitrures d'éléments d'alliage qui perdent des atomes de fer en substitution, libérant ainsi de l'azote susceptibles de diffuser. Il peut également s'agir d'atomes d'azote « mobiles », c'est à dire en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique. En effet, la limite de solubilité de l'azote dans la matrice augmente au voisinage des nitrures d'éléments d'alliage du fait de la différence de paramètres de maille entre les précipités et la matrice ferritique (cf. §2.4.2).

La fraction volumique de nitrures diminuant avec la perte d'atomes de fer et d'azote, une diminution du durcissement peut être observée. En suivant ce raisonnement, il est également possible d'en déduire une diminution de la variation de volume et donc des contraintes résiduelles. Aussi la quantité d'azote libérée étant relativement faible, l'augmentation des contraintes résiduelles en profondeur reste faible.

Enfin, la diminution du durcissement ne semble pas être la conséquence d'une coalescence de précipités. En effet, Ginter a observé une diminution de la taille des nitrures lors de revenu post-nitruration de 192 h à 420 °C à flux nul en azote.

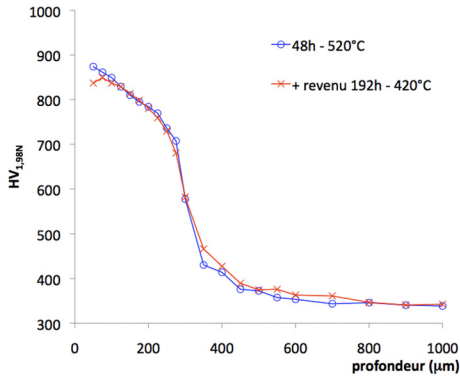


FIG. 3.4 – Filiations de dureté de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C puis revenu à flux nul en azote à 420 °C pendant 192 h.

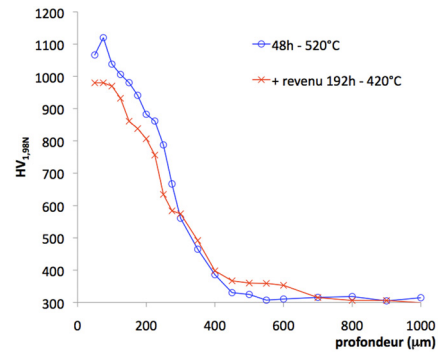


FIG. 3.5 – Filiations de dureté de la nuance 32CrMoAl7-10 nitrurée 48 h à 520 °C puis revenu à flux nul en azote à 420 °C pendant 192 h.

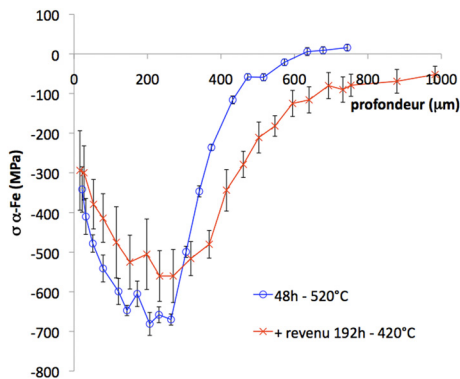


FIG. 3.6 – Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C puis revenu à flux nul en azote à 420 °C pendant 192 h.

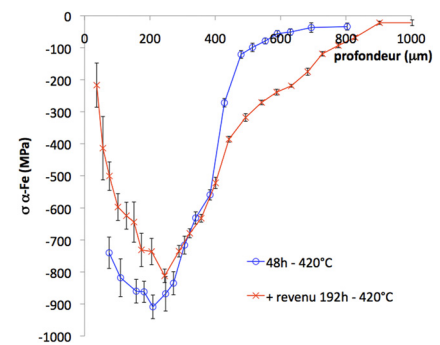


FIG. 3.7 – Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X de la nuance 32CrMoAl7-10 nitrurée 48 h à 520 °C puis revenu à flux nul en azote à 420 °C pendant 192 h.

### 3.2.4 Influence de la température de revenu post-nituration

La répartition des éléments d'addition entre la solution solide et les carbures de revenu semble jouer un rôle non négligeable sur l'évolution des propriétés mécaniques de nituration d'après les paragraphes précédents. L'influence de la température de revenu post-traitement a donc été étudiée par la suite sur les nuances 33CrMoV12-9 et 32CrMoV5. Les températures de revenu retenues sont 590 et 620 °C. Ce sont des températures classiques dans le cas des aciers, tout en limitant les modifications de propriétés à cœur au cours de la nituration. Deux traitements de nituration A et B ont été réalisés à 520 °C pendant 120 h avec des potentiels de nituration tels que  $K_N^A > K_N^B$ . Il s'avère que ceux-ci n'apportent aucune modification notable de l'évolution des propriétés.

Les figures 3.8 et 3.9 donnent l'évolution des filiations de dureté pour chaque nuance, température de revenu et nituration. La température de revenu affecte principalement le niveau de dureté à cœur de la nuance 33CrMoV12-9, qui augmente d'environ 50 HV<sub>1,98N</sub> lorsque la température diminue de 620 à 590 °C. Après nituration, le durcissement superficiel augmente de l'ordre de 25 à 50 HV<sub>1,98N</sub> avec la diminution de température. Les variations sont plus faibles dans le cas de la nuance 32CrMoV5. Les profondeurs efficaces de nituration restent quant à

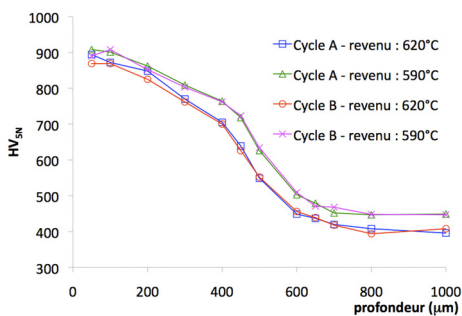


FIG. 3.8 – Filiations de dureté dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitruré 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration.

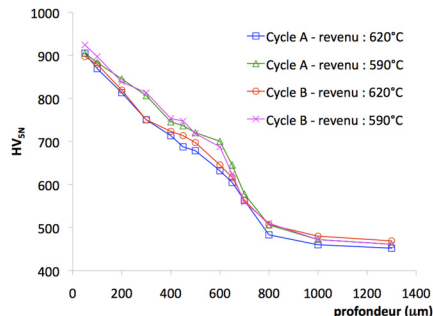


FIG. 3.9 – Filiations de dureté dans le cas de la nuance 32CrMoV5 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration.

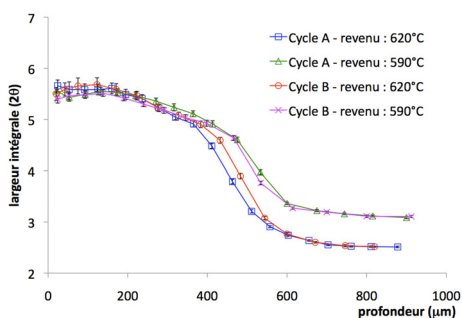


FIG. 3.10 – Largeurs intégrales obtenues par analyses des pics de diffraction de la famille de plan {211} de la ferrite dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration.

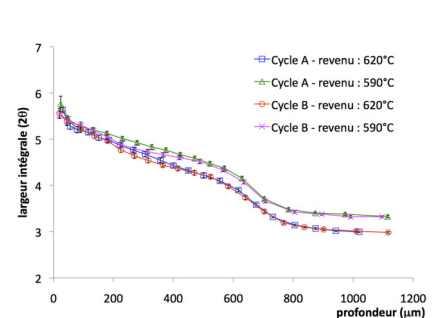


FIG. 3.11 – Largeurs intégrales obtenues par analyses des pics de diffraction de la famille de plan {211} de la ferrite dans le cas de la nuance 32CrMoV5 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration.

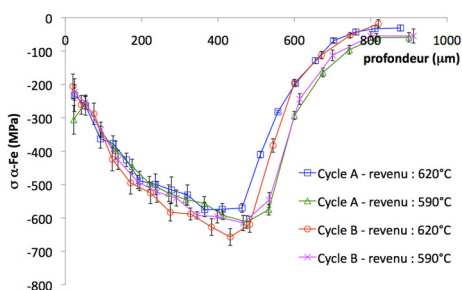


FIG. 3.12 – Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration.

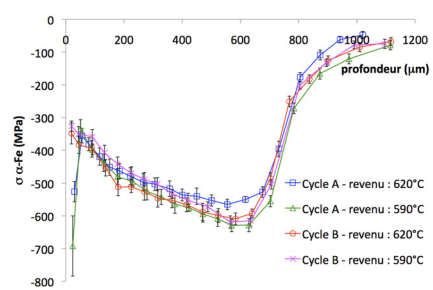


FIG. 3.13 – Profils de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 32CrMoV5 nitrurée 120 h à 520 °C en fonction de la température de revenu post-traitement et du potentiel de nitruration.

elles inchangées en fonction des conditions de traitement, une simple translation des niveaux de dureté étant observée entre le cœur et la surface nitrurée.

Les variations de largeurs intégrales analysées par diffraction des rayons X indiquent un affinement de la taille des domaines diffractants à cœur avec une diminution de la température de revenu (3.10 et 3.11). Le gradient de taille des domaines diffractants reste quasi-inchangé au sein de la surface nitrurée quelque soient les températures de revenu et conditions de nitruration.

Les évolutions de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique sont données sur les figures 3.12 et 3.13. Aucune modification notable n'est observée ni sur les maximums de contraintes résiduelles et leur profondeur, ni sur l'étendue des champs de contraintes.

L'influence de la température de revenu post-traitement est relativement faible dans cet exemple. D'après les paragraphes précédents, une modification significative des gradients de contraintes résiduelles aurait été attendue pour une modification de la répartition des éléments d'alliage entre la solution solide de substitution de la matrice ferritique et les carbures de revenu. Les températures de revenu ainsi choisies ne permettent pas d'observer une telle modification. Les différences observées ont donc pour origine une diminution de la taille des carbures initiaux avec une baisse de la température de revenu. La transformation des carbures lors de la nitruration engendre une précipitation plus fine de nitrures d'éléments d'alliage, et donc un surplus de durcissement.

Des calculs thermodynamiques *Thermo-Calc* corrélient ces conclusions. En effet, le tableau 3.5 met en évidence dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 une faible modification de la fraction initiale de carbures pour des températures de revenu de 590 et 620 °C. L'évolution de la fraction d'éléments d'alliage au sein de la solution solide de la matrice est également négligeable. Un calcul dans le cas de l'acier 32CrMoV5 donne des résultats semblables (cf. annexe A.1).

		Phase $\Phi_i$							
		$\alpha$ -Fe		$M_{23}C_6$		VC		$M_7C_3$	
		Température de revenu (°C)							
		590	620	590	620	590	620	590	620
%mol.		93,99	94,02	0,59	0,59	4,79	4,74	0,63	0,65
%m.		94,94	94,96	0,38	0,39	4,22	4,17	0,46	0,48
%at. $M_{Phi_i}$	%at. Fe	97,66	97,53	0,00	0,01	31,89	34,11	13,66	15,38
	%at. C	0,00	0,00	47,31	47,27	20,69	20,69	30	30
	%at. Cr	1,04	1,15	1,21	1,48	39,26	37,39	50,83	49,11
	%at. V	0,02	0,02	44,37	43,43	0,00	0,00	2,28	2,37
	%at. Mo	0,05	0,06	7,07	7,77	8,11	7,75	0,35	0,46
	%at. Mn	0,54	0,55	0,04	0,04	0,06	0,06	2,88	2,68
	%at. Si	0,60	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	%at. Ni	0,09	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

TAB. 3.5 – Calculs thermodynamiques *Thermo-Calc* donnant la répartition des phases et leur composition en fonction de la température de revenu (590 et 620 °C) dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9.

Il est à remarquer que les propriétés mécaniques de ces deux nuances sont équivalentes en termes de contraintes maximales, de l'ordre de -600 MPa, et de niveaux de dureté (environ 900 HV<sub>1,98N</sub> en proche surface). On constate un gain de profondeur efficace de nitruration (+ 150  $\mu$ m) dans le cas de la nuance 32CrMoV5 à iso-conditions de nitruration avec la nuance 33CrMoV12-9. Les contraintes superficielles sont cependant plus fortes au voisinage de l'interface couche de combinaison - couche de diffusion dans le cas de l'acier de nuance 32CrMoV5 ( $z = 30$  à  $50 \mu$ m). L'étendue du champ de contraintes est également plus grande. Ainsi l'apport de l'aluminium sur les propriétés mécaniques se traduit en termes de gain d'efficacité du traitement. En effet, l'utilisation de l'aluminium, pour remplacer le chrome notamment, permet de diminuer la quantité d'éléments d'alliage et donc d'augmenter la cinétique de diffusion des atomes d'azote

tout en gardant des propriétés mécaniques superficielles équivalentes à la nuance 33CrMoV12-9.

### 3.2.5 Précipitation de la cémentite

La bibliographie a mis en évidence le rôle que pouvait jouer la diffusion du carbone au cours du traitement suite à la transformation des carbures de revenu en nitrures. Peu de profils de composition en carbone au sein d'une couche nitrurée existent mais tous montrent une décarburation superficielle ainsi qu'un enrichissement en avant du front de diffusion de l'azote. Ce carbone libéré précipite, de manière générale, sous forme de cémentite alliée  $M_3C$  aux anciens joints de grains d'austénite parallèles à la surface nitrurée au sein de la couche de diffusion. Traskine *et al.* ont mis en évidence le rôle joué par l'état plan de contraintes résiduelles [TBSB05]. La précipitation de cémentite s'oriente suivant les directions où les énergies sont minimales, c'est à dire suivant les directions de contraintes maximales dans le plan parallèle à la surface.

Par conséquent, une hypothèse est que la fraction maximale de cémentite se trouve au voisinage du maximum de contraintes résiduelles. La cémentite étant facilement mise en évidence par attaques chimiques, des analyses d'images sur coupes transverses ont été réalisées afin de déterminer la répartition de la cémentite au sein de la couche de diffusion des surfaces nitrurées.

La diffusion des atomes de carbone serait donc sensible à l'état plan de contraintes qui se développent au cours du traitement. Afin d'exagérer le phénomène de diffusion intergranulaire, l'influence de la taille de grains sur la précipitation de cémentite a également été étudiée. Des profils de fraction de cémentite ont été réalisés sur quatre échantillons présentant des tailles de grains allant de 15 à 85  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2.5.1 La couche de diffusion

Des profils de fraction de cémentite ont été réalisés sur coupes transverses des nuances 34CrMo4, 33CrMoV12-9 et 40CrMoV13-9. La cémentite est révélée sous forme de fins liserés blancs au sein d'une matrice de couleur noire après deux attaques chimiques successives : la première au nital 3 % suivie d'une seconde au métabisulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (figure 3.14). Une analyse d'images par l'intermédiaire du logiciel *ImageJ* permet de déterminer les profils de fraction surfacique de cémentite au sein de la couche de diffusion. Cette méthode n'ayant pas été optimisée pour des analyses quantitatives, les résultats sont utilisés afin de connaître la répartition et l'évolution de la précipitation de cémentite en fonction de la profondeur.

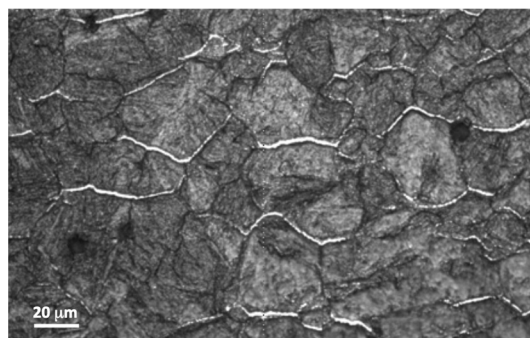


FIG. 3.14 – Micrographie optique d'une surface nitrurée après attaques chimiques successives aux nital 3 % et métabisulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C.

Les figures 3.15, 3.16 et 3.17 donnent les évolutions de la fraction surfacique de cémentite en fonction de la profondeur pour les trois nuances étudiées. Les profils de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique sont mis en parallèle. Ces trois exemples montrent la présence d'un gradient de cémentite, et donc d'un gradient de concentration en carbone suivant la profondeur.

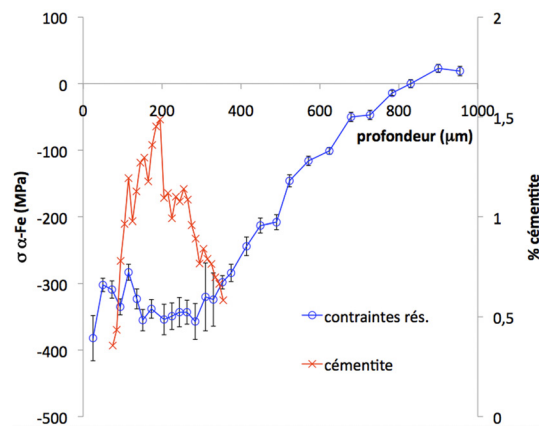


FIG. 3.15 – Profils de fraction surfacique de cémentite et de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction de la profondeur de la nuance 34CrMo4 nitrurée 48 h à 520 °C.

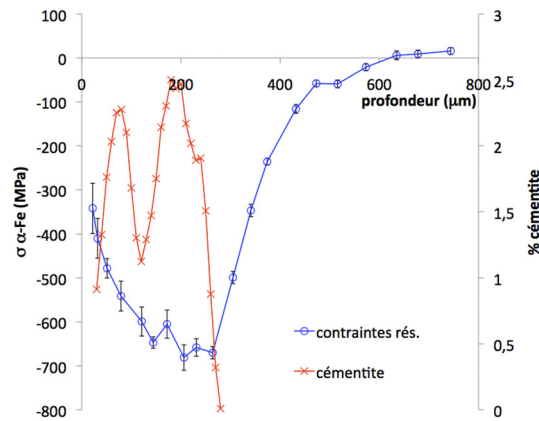


FIG. 3.16 – Profils de fraction surfacique de cémentite et de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction de la profondeur de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 48 h à 520 °C.

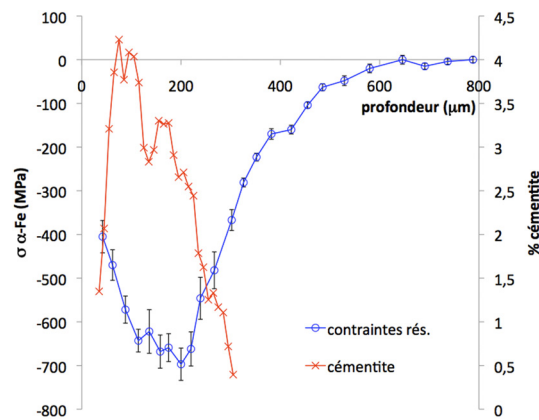


FIG. 3.17 – Profils de fraction surfacique de cémentite et de contraintes résiduelles dans la matrice ferritique en fonction de la profondeur de la nuance 40CrMoV13-9 nitruré 48 h à 520 °C.

Il se caractérise par un maximum de cémentite qui se trouve à une profondeur voisine de celle du maximum de contraintes résiduelles.

Des discontinuités sont présentes sur ces profils, notamment dans le cas de l'acier de nuance 33CrMoV12-9. Il s'agit d'artefacts liés à la méthode employée : reconstruction des images, attaques chimiques non homogènes ou encore profondeurs d'analyses ayant peu de joints de grains parallèles à la surface. La cémentite sera également d'autant plus difficile à mettre en évidence que les analyses seront proches du front de diffusion de l'azote, c'est à dire que la fraction de cémentite diminue.

Toutefois, l'hypothèse selon laquelle la fraction maximale de cémentite serait voisine de la profondeur du maximum de contraintes résiduelles est vérifiée. Une relation entre cette précipitation, par conséquent la diffusion de carbone, et l'état de contraintes résiduelles existe au cours du traitement de nitruration.

On peut également remarquer une redistribution des contraintes résiduelles lorsque la fraction de cémentite évolue, notamment en proche surface. Ainsi dans le cas de la nuance 34CrMo4, une diminution des contraintes résiduelles de l'ordre de 50 MPa correspond à une diminution de la fraction de cémentite de l'ordre de 1 %. entre 50 et 200  $\mu\text{m}$  de profondeur. La nuance 33CrMoV12-9 donne une diminution de 1,2 % de la fraction de cémentite pour une diminution d'environ 200 MPa des contraintes résiduelles. Dans le cas de la nuance 40CrMoV13-9, une variation d'environ 2 % de la fraction de cémentite est observée pour une diminution d'environ 220 MPa des contraintes résiduelles entre 50 et 175  $\mu\text{m}$  de profondeur.

Par ailleurs, bien que la méthode n'est point été optimisée pour une étude quantitative, les niveaux de fraction de cémentite entre ces trois échantillons sont relativement différents, le plus important étant obtenu pour la nuance 40CrMoV13-9 avec 2 % à 50  $\mu\text{m}$  et environ 3,75 % à 175  $\mu\text{m}$ . La fraction de carbone relarguée au sein de la matrice au cours du traitement suite à la transformation des carbures en nitrures est donc différente pour chaque échantillon. En outre, la principale différence entre ces trois échantillons d'après les calculs thermodynamiques (cf. annexe A.1) se trouve être la teneur en éléments d'alliage (Cr+Mo+V+Mn) en solution solide (0,71 %at. pour la nuance 34CrMo4, 1,84%at. pour la nuance 33CrMoV12-9 et 1,66%at. pour la nuance 40CrMoV13-9) et la fraction molaire initiale de carbures (6,00%mol., 5,93%mol. et 7,41%mol. respectivement).

La redistribution des contraintes résiduelles est donc d'autant plus marquée que la distribution de cémentite en fonction de la profondeur est importante. Ces résultats indiquent donc une augmentation des contraintes de compression avec la diffusion du carbone ou la décarburation de la surface. Comme nous l'avons déduit des recherches bibliographiques, ces résultats mettent en évidence la compétition entre les cinétiques de diffusion des atomes d'azote et transformation des carbures. Ces cinétiques semblent s'équilibrer avec la teneur en éléments d'addition. En effet, plus cette teneur sera importante, plus les atomes d'azote seront réactifs en proche surface, diminuant la cinétique de diffusion tout en permettant la réaction de ceux-ci avec les éléments d'alliage présents au sein des carbures de revenu. Enfin, il ne semble point s'agir d'une activation du phénomène de diffusion mais plutôt d'une activation de court-circuits de diffusion. La diffusion des atomes de carbone, activée par le gradient de potentiel chimique d'azote, est court-circuitée par l'activation d'une diffusion intergranulaire perpendiculaire à l'axe de nitruration, c'est-à-dire suivant les directions où les contraintes résiduelles de compression sont maximales.

### 3.2.5.2 Influence de la taille des grains

L'étude préliminaire de l'évolution des propriétés mécaniques montre le rôle joué par la diffusion du carbone, notamment aux anciens joints de grains d'austénite. Afin de perturber cette diffusion, divers échantillons d'acier de nuance 33CrMoV12-9 présentant des tailles de grains allant de 15 à 85  $\mu\text{m}$  ont été nitrurés à 520 °C pendant 100 h.

Des profils de fraction de cémentite ont été réalisés sur coupes transverses. L'évolution des propriétés mécaniques étant similaire, seul les résultats des échantillons ayant des tailles de grains de 15 et 85  $\mu\text{m}$  seront présentés. Les profils de dureté, contraintes résiduelles et largeurs intégrales sont donnés respectivement par les figures 3.18 et 3.19. Des variations de durcissement ainsi que de contraintes résiduelles sont observées mais restent négligeables compte tenu des écarts types.

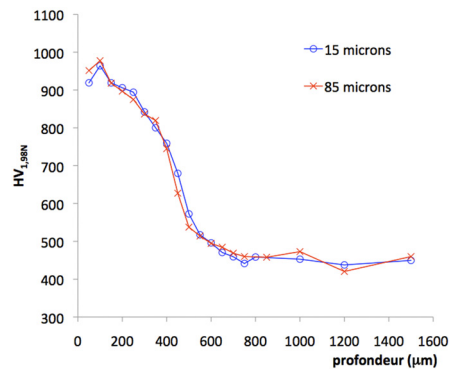


FIG. 3.18 – Filiations de dureté dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 et 85  $\mu\text{m}$ .

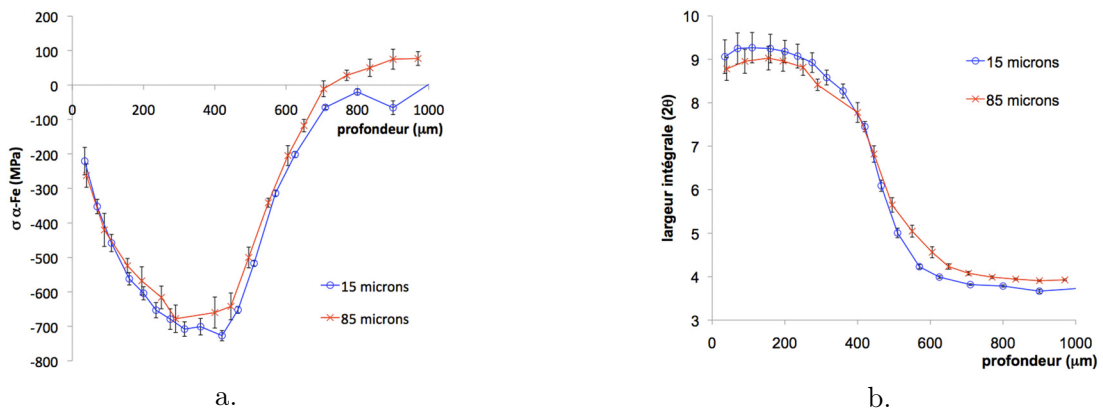


FIG. 3.19 – Profils de contraintes résiduelles (a.) et de largeurs intégrales (b.) analysées par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 et 85  $\mu\text{m}$ .

La figure 3.20 donne un exemple de micrographies optiques de coupes transverses après attaques chimiques de ces échantillons. Ces micrographies mettent en évidence une différence de précipitation intergranulaire de cémentite en fonction de la taille des grains. Plus la taille de grains est faible (échantillon C, figure 3.20.a), plus la précipitation de cémentite apparaît homogène sur la profondeur de la surface nitrurée.

La figure 3.21 donne les profils de fraction de cémentite en fonction de la profondeur en parallèle des profils de contraintes résiduelles. Comme précédemment, la distribution de cémentite passe par un maximum au voisinage de la profondeur du maximum de contraintes résiduelles. Dans le cas de grains de 85  $\mu\text{m}$ , l'analyse d'images met en évidence une précipitation non-homogène en fonction de la profondeur, le profil se caractérisant par quelques irrégularités. Ce



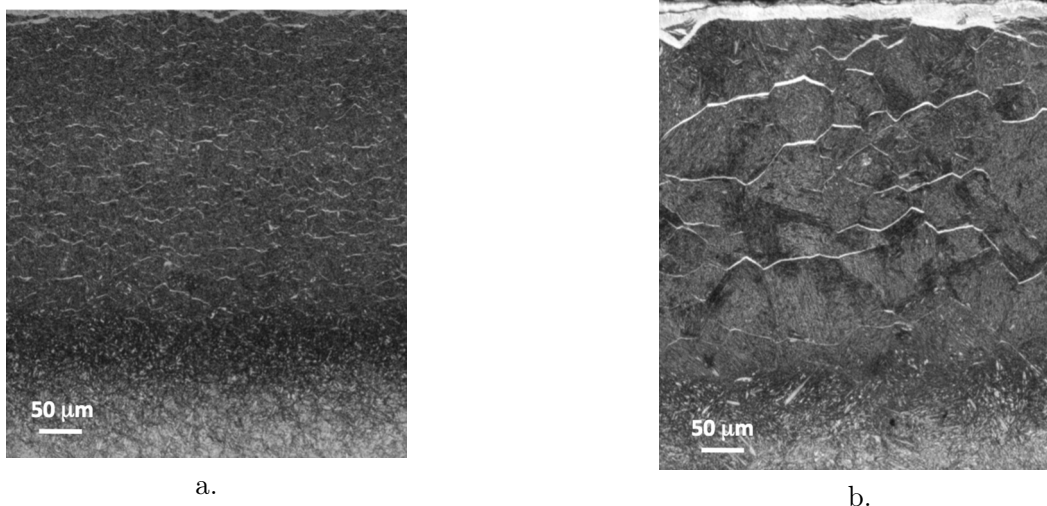


FIG. 3.20 – Micrographies optiques après attaques chimiques au nital 3 % et métabisulfite de sodium de la surface de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 (a.) et 85 (b.)  $\mu\text{m}$ .

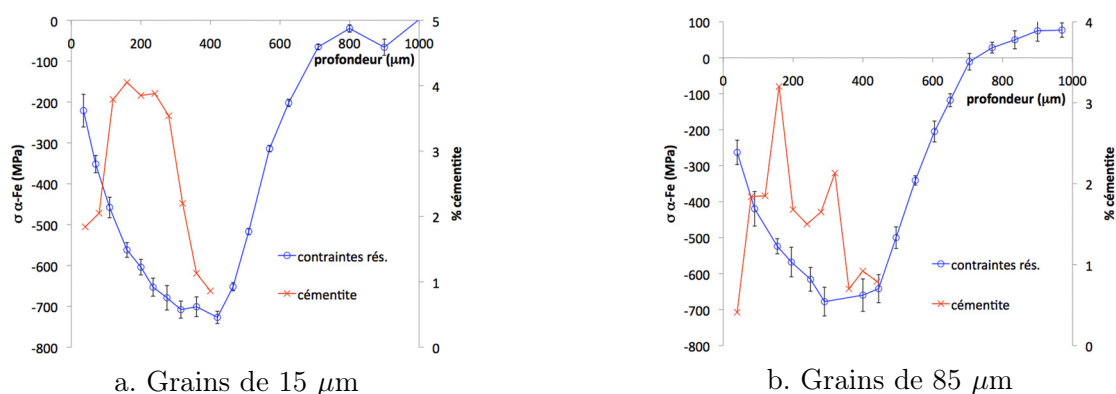


FIG. 3.21 – Profils de fraction de cémentite et de contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15 (a.) et 85 (b.)  $\mu\text{m}$ .

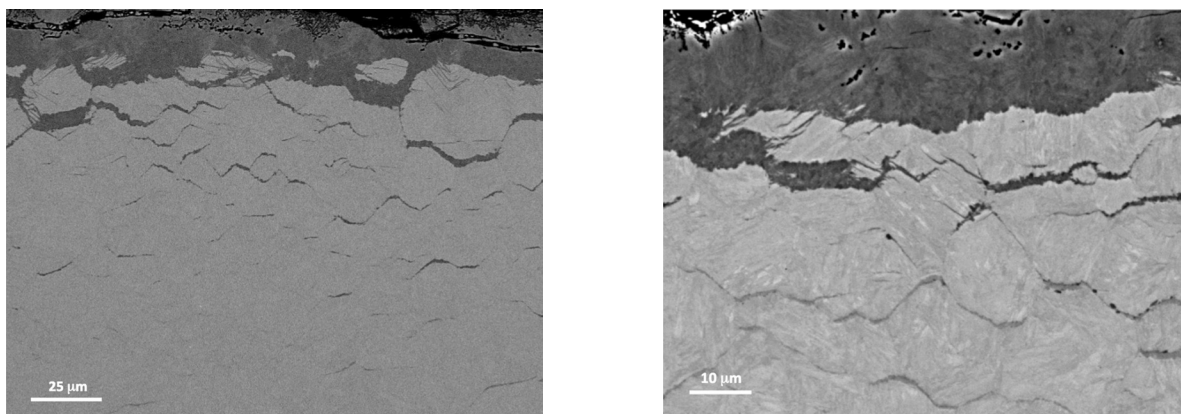


FIG. 3.22 – Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 15  $\mu\text{m}$ .

type d'analyses de précipitation intergranulaire en fonction de la profondeur est limité du fait de la taille des joints de grains qui favorise les erreurs dues aux inhomogénéités. La différence entre les fractions de cémentite relève également de la difficulté à mettre en évidence la cémentite aux joints de grains d'autant plus que cette précipitation est fine. La fraction peut ainsi être surestimée, dans le cas d'une forte densité de joints de grains, du fait d'une tolérance plus importante nécessaire à l'analyse d'images.

La diffusion des éléments légers, et par conséquent le développement des propriétés de nitruration, ne semble pas être altérée par la densité de joints de grains. Celle-ci apporte une modification de la répartition du carbone et de la cémentite au sein de la couche de diffusion. Aucune modification de la précipitation des nitrures durcissants n'est observée, ni une quelconque modification de la variation de volume accompagnant la précipitation.

Il est à noter que des comparaisons avec les résultats de la nuance 33CrMoV12-9 du paragraphe précédent seraient trop hâtives. En effet, les traitements de nitruration n'ont pas été réalisés dans les mêmes conditions, notamment en terme de potentiels de nitruration.

### 3.2.5.3 L'interface couche de combinaison - couche de diffusion

Les observations au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés des surfaces nitrurées présentant différentes tailles de grains ont révélé des différences à l'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion. Comme indiquée par la littérature et d'après les résultats précédents, cette zone correspond généralement à l'appauvrissement en carbone, qui diffuse suite à la transformation des carbures en nitrures.

Des prolongements de la couche de combinaison aux joints de grains de la couche de diffusion sont observés entre 20 et 90  $\mu\text{m}$  de profondeur comme le montre les micrographies des figures 3.22 et 3.23. L'observation de ces prolongements est indépendante de la taille de grains. Ces observations mettent également en évidence, par contraste chimique, la présence de deux phases aux joints de grains parallèles à la surface nitrurée, à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion. La première s'apparente à un nitrure de fer tandis que la deuxième à de la cémentite. Pour une taille de grains de 85  $\mu\text{m}$ , certains joints de grains sont constitués par ces deux phases superposées l'une sur l'autre jusqu'à une profondeur de 90  $\mu\text{m}$ . Le nitrure de fer se trouve du côté où le flux d'azote est maximal c'est à dire du côté de la couche de combinaison. Des analyses EBSD corrélent ces observations en mettant en évidence la présence d'un nitrure de fer  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  au contact de la cémentite (figure 3.24).

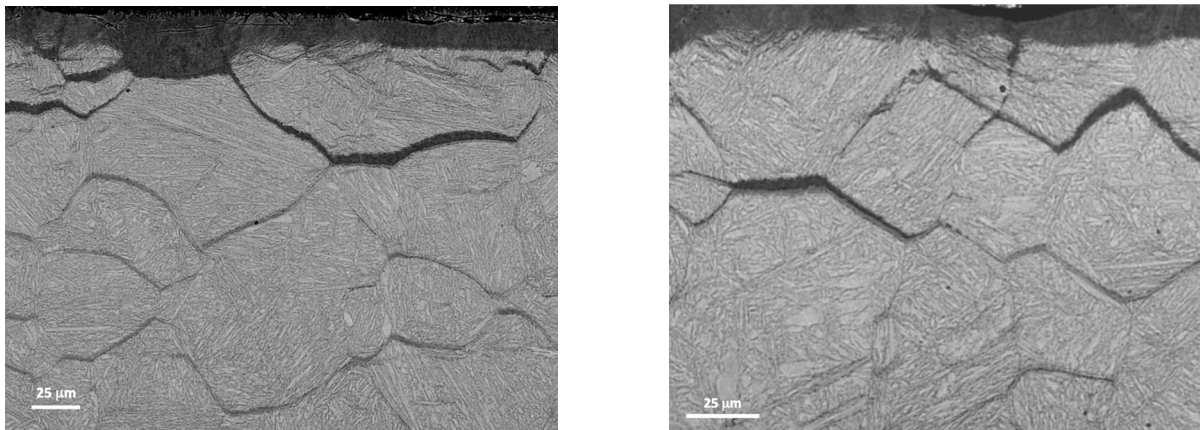


FIG. 3.23 – Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 85  $\mu\text{m}$ .

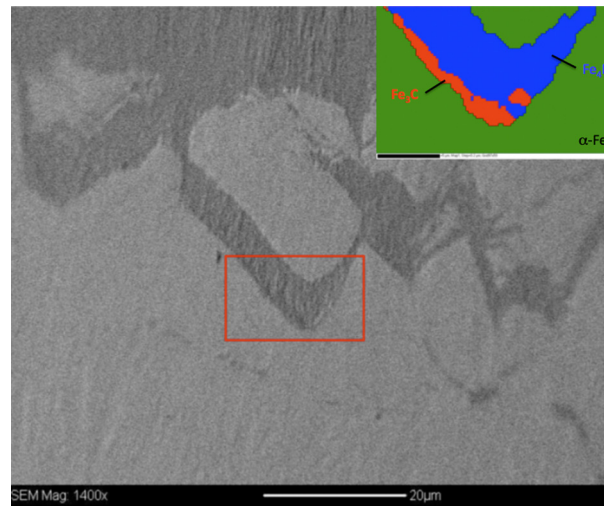


FIG. 3.24 – Analyse EBSD d’un joint de grains à l’interface entre les couches de combinaison et de diffusion de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 100 h à 520 °C ayant une taille moyenne de grains de 85  $\mu\text{m}$ .

Les observations de la microstructure indiquent des différences à l’échelle microscopique. Ainsi dans le cas d’une forte densité de joints de grains, l’azote et le carbone diffusent et de manière « homogène » en surface. Aucune discontinuité chimique en fonction de la profondeur ne semble présente. Au contraire, une densité faible de joints de grains tend à augmenter la teneur intergranulaire en atomes d’azote et carbone et par conséquent à favoriser un état d’équilibre entre les nitrures de fer et la cémentite. Les équilibres thermodynamiques seront donc différents en fonction du point de vue macroscopique (représenté ici par la précipitation « homogène » en fonction de la profondeur dans le cas de grains de 15  $\mu\text{m}$ ) ou microscopique. Cependant, les faibles différences de propriétés de nitruration observées sur les figures 3.18 et 3.19 indiquent que le phénomène de diffusion dans le cas des aciers nitrurés peut être décrit par une approche macroscopique homogène sans avoir à se soucier ni des chemins de diffusion préférentiels ni des phénomènes de ségrégation, toute influence des contraintes résiduelles gardée. Cette observation est importante pour le modèle de diffusion qui sera développé dans le dernier chapitre (cf. §4).

Enfin la précipitation du nitrure de fer  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  indique une faible concentration en carbone à l’interface entre les couches de combinaison et de diffusion. En effet, cette phase possède une faible limite de solubilité en carbone (<0,2 %m.) par rapport au nitrure de fer  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ .

### 3.2.6 Bilan

L’étude préliminaire sur les alliages industriels a permis de mettre en évidence l’influence des éléments d’alliage sur les propriétés mécaniques de nitruration. Ainsi le chrome et l’aluminium sont deux éléments qui augmentent fortement le durcissement et le niveau de contraintes résiduelles après traitement. Au contraire, le vanadium et le molybdène n’ont que peu d’influence sur les propriétés finales. Ces différences s’expliquent comme suit :

- le chrome, élément prépondérant au sein des nuances martensitiques de nitruration, est réparti initialement entre la solution solide de substitution de la matrice ferritique et les carbures de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Les nitrures issus de la réaction des éléments d’alliages en solution solide avec l’azote engendrent une variation de volume très importante. En effet, cette réaction peut être schématiser par un volume de ferrite remplacé par un volume de nitrures beaucoup plus important du fait de la différence entre les masses volumiques correspondantes (6200 et 7875  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pour le nitrure de chrome CrN et la ferrite respectivement). La transformation des carbures en nitrures engendrent des déformations volumiques

nettement moins importantes du fait d'une différence de masse volumique plus faible que précédemment ( $6900 \text{ kg.m}^{-3}$  pour les carbures). Ainsi le niveau de contraintes sera d'autant plus important que le rapport entre la fraction d'éléments de chrome en solution solide et celle présente au sein des carbures de revenu sera importante. Il en va de même pour le durcissement, les nitrures issus de la solution solide étant semi-cohérents et de taille nanométrique.

- l'aluminium joue un rôle très important du fait de ses propriétés. D'une part sa faible masse molaire par rapport aux autres éléments d'addition tend à diminuer la masse volumique des nitrures et par conséquent à augmenter les déformations volumiques. Le nitrure d'aluminium de structure cubique possède en effet une masse volumique de l'ordre de  $4000 \text{ kg.m}^{-3}$  ! D'autre part, l'aluminium n'est point carburigène. Il est donc uniquement disponible en solution solide dans la matrice ferritique et forme des nitrures semi-cohérents nanométriques. La variation de volume accompagnant la précipitation est alors importante et le niveau de contraintes augmente de manière conséquente à fraction de chrome équivalente. Ne formant que des nitrures semi-cohérents nanométriques, le durcissement augmente fortement. L'aluminium permet ainsi de diminuer la fraction d'éléments d'alliage initiale tout en conservant des propriétés mécaniques élevées. Ceci a pour conséquence d'augmenter l'efficacité du traitement de nitruration en terme de gain de production en diminuant le temps de traitement pour une profondeur efficace de nitruration donnée (exemple entre les nuances 33CrMoV12-9 et 32CrMoV5). Inversement, pour un temps de traitement donné, il permet d'augmenter de manière non négligeable la profondeur de nitruration.
- le vanadium se trouve initialement sous forme de carbures de type VC/V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Ceux-ci se transforment en carbonitrures de vanadium V(C,N) ayant des propriétés similaires aux carbures initiaux (morphologie, taille, position au sein de la matrice). Ils ne participent que très peu au durcissement. Les nitrures de vanadium VN possèdent une masse volumique plus importante que les carbures VC ( $6085$  et  $5260 \text{ kg.m}^{-3}$  respectivement). La transformation s'accompagne donc d'une diminution de la variation de volume, diminuant le niveaux de contraintes résiduelles. le vanadium entraîne toutefois un effet bénéfique dans le cas où il permet d'augmenter sensiblement la quantité d'éléments d'alliage en solution solide dans la matrice ferritique (chrome notamment) par rapport à la fraction initiale de carbures.
- le molybdène est également réparti entre la solution solide de la matrice et les différents carbures avant nitruration et se substitue au chrome et au vanadium au sein des nitrures lors du traitement. Du fait de sa masse molaire très importante ( $95,94 \text{ g.mol}^{-1}$ ), le molybdène aura tendance à augmenter la masse volumique des nitrures d'éléments d'alliage. La masse volumique du nitrure de molybdène Mo<sub>2</sub>N est en effet de l'ordre de  $9475 \text{ kg.m}^{-3}$ . Par conséquent, les déformations volumiques accompagnant la précipitation diminuent ainsi que le niveau de contraintes résiduelles. Son effet est cependant bénéfique quand il permet d'augmenter la fraction d'éléments d'addition en solution solide dans la matrice par rapport à la fraction initiale de carbures, comme dans le cas du vanadium.

L'étude de la précipitation de cémentite aux anciens joints de grains d'austénite a permis de confirmer les relations qui existent entre la diffusion des atomes de carbone issus de la transformation des carbures et la distribution des contraintes résiduelles au cours du traitement. En effet, la fraction maximale de cémentite se trouve au voisinage de la profondeur du maximum de contraintes résiduelles. Par ailleurs, plus la distribution de cémentite est importante sur la profondeur de nitruration, plus la redistribution des contraintes résiduelles est marquée avec une forte diminution en proche surface à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion. Cette interface correspond au minimum de cémentite et à la profondeur de décarburation.

De plus, la fraction de cémentite qui précipite est d'autant plus importante que la fraction en éléments d'alliage augmente pour des conditions données de nitruration. Aussi la cinétique de diffusion diminue avec l'augmentation de la teneur en éléments d'alliage, l'azote réagissant

d'autant plus en proche surface. Par conséquent, les cinétiques de diffusion et de transformation des carbures semblent s'équilibrer lorsque le pourcentage d'éléments d'addition augmente tout en favorisant la relaxation des contraintes résiduelles du fait de la diffusion du carbone.

Enfin, le carbone ségrège essentiellement aux joints de grains parallèles à la surface de nitruration, suivant les directions où les contraintes résiduelles de compression sont maximales. Le gradient de contraintes résiduelles agit comme une force motrice de courts-circuits de diffusion suivant les directions perpendiculaires à l'axe de nitruration.

### 3.3 Étude sur alliages synthétiques

L'étude préliminaire sur alliages industriels destinés à la nitruration a mis en évidence le chrome et l'aluminium comme éléments les plus influents sur les propriétés de nitruration. Afin de poursuivre l'étude de la genèse et distribution des contraintes résiduelles au cours du traitement, des nuances « synthétiques » ont été élaborées afin de ne prendre en compte que le rôle de ces éléments. Le tableau 3.6 résume la composition ainsi que les traitements de ces alliages. La structure initiale est de type trempé-revenu, martensitique.

L'étude préliminaire a également conclu sur le rôle que peuvent jouer les cinétiques de diffusion et de précipitation vis à vis de la distribution des contraintes résiduelles au cours du traitement. Les distributions de contraintes résiduelles et de cémentite n'ayant été étudiées que pour un temps de nitruration de 48 h et une température de 520 °C, divers traitements de nitruration ont donc été réalisés.

Nuance	Composition (%m.)			Température de revenu (°C)	Nitruration
	C	Cr	Al		
Fe1CrC	0,368	0,966	0,0057	590	500/520/550 °C 10/50/100 h
Fe3CrC	0,354	2,93	0,0072		
Fe1Cr02AlC	0,375	0,988	0,193		

TAB. 3.6 – Composition chimique et traitements des alliages synthétiques de l'étude.

#### 3.3.1 Caractérisation métallurgique des couches nitrurées

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés avec *Thermo-Calc* à l'instar des alliages industriels afin de connaître la nature et composition des phases présentes à la température de revenu avant nitruration. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.7. Les nuances à base de 1 %m. de chrome se caractérisent par un carbure majoritaire de type cémentite alliée  $M_3C$  avec une fraction molaire de l'ordre 6,50 %. Lorsqu'on augmente la teneur en chrome, la cémentite est remplacée par un carbure de type  $M_7C_3$  de fraction molaire 5,40 %. L'aluminium ne modifie pas la composition chimique et se trouve entièrement en solution solide de substitution dans la matrice ferritique.

		Fe1CrC			Fe1Cr02AlC			Fe3CrC	
		$\alpha$ -Fe	$M_3C$	$M_7C_3$	$\alpha$ -Fe	$M_3C$	$M_7C_3$	$\alpha$ -Fe	$M_7C_3$
%at. $M_{\Phi_i}$	Phase $\Phi_i$								
	%mol.	93,34	6,49	0,17	93,24	6,52	0,24	94,61	5,39
	%m.	94,63	5,24	0,13	94,54	5,28	0,18	96,00	4,00
	Fe	99,76	63,42	34,79	99,34	63,46	34,86	99,46	21,96
	C	0,01	25,00	30,00	0,01	25,00	30,00	0,00	30,00
	Cr	0,23	11,58	35,21	0,22	11,54	35,14	0,54	48,04
	Al	-	-	-	0,42	0,00	0,00	-	-

TAB. 3.7 – Calculs thermodynamiques *Thermo-Calc* donnant la répartition des phases et leur composition en fonction de la température de revenu de 590 °C dans le cas des acier synthétiques.

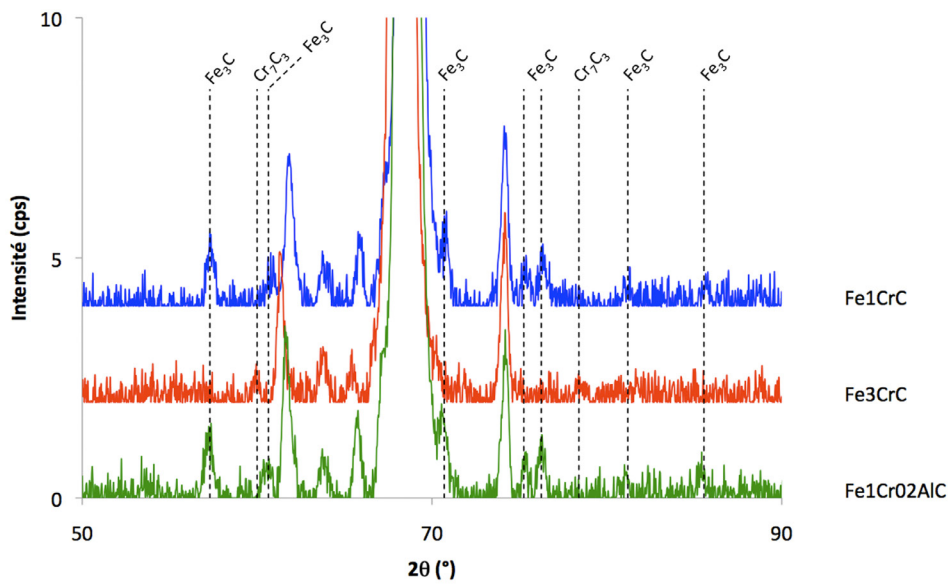


FIG. 3.25 – Spectres de phases par diffraction des rayons X du matériau à cœur de chaque nuance synthétique. Seuls les pics de diffraction utiles à la comparaison ont été indiqués.

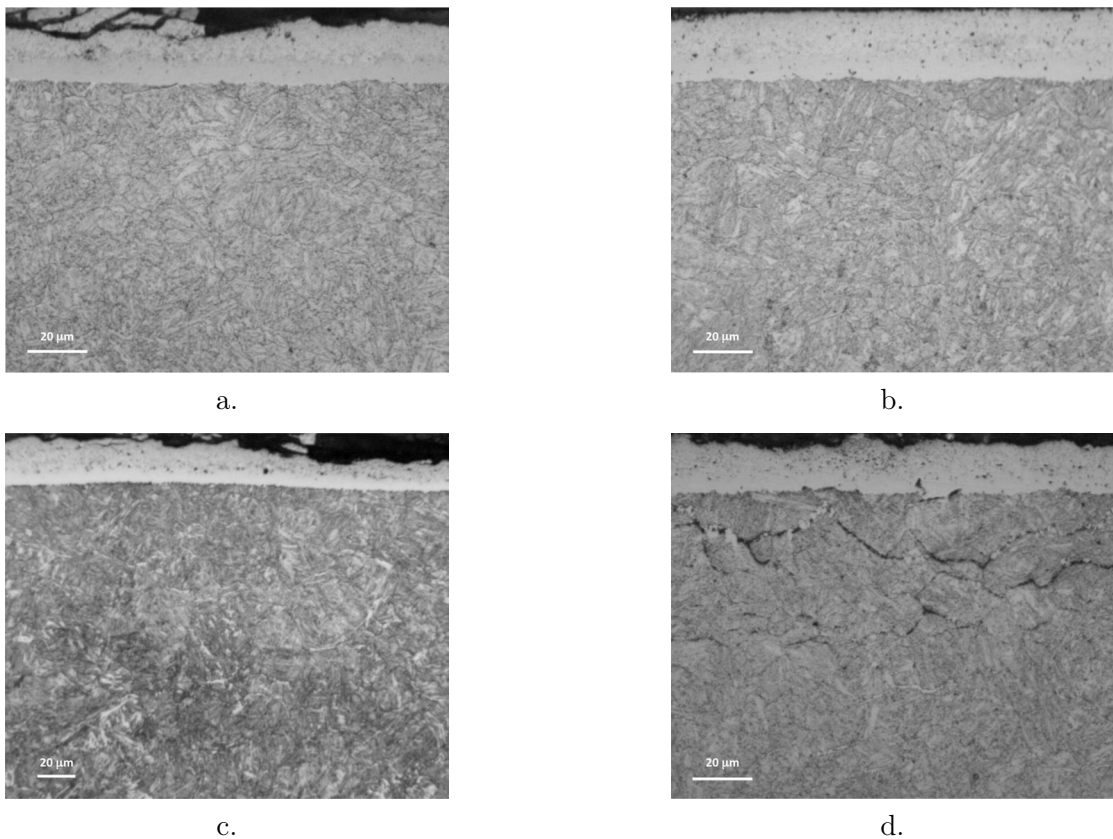


FIG. 3.26 – Micrographies optiques après attaque chimique au nital 3 % de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 100 h à (a.) 500 °C, (b.) 520 °C, (c.) 10 et (d.) 100 h à 550 °C.

Des analyses de phases du matériau à cœur par diffraction des rayons X corrélient la nature des phases présentes, avec notamment un carbure majoritaire de type  $M_7C_3$  dans le cas de la nuance Fe3CrC et  $M_3C$  dans le cas de la nuance Fe1CrC (figure 3.25). La composition chimique de ces nuances est relativement proche de celle des aciers industriels avec une fraction molaire initiale de carbures voisine de 6 %. Cependant, la fraction d'éléments d'addition relativement faible en solution solide dans la matrice ferritique est d'ores et déjà remarquable (tableau 3.7). Par exemple, dans le cas du chrome en solution solide dans la matrice ferritique pour une température de revenu de 590 °C, un facteur 2 existe entre la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C et industrielle 33CrMoV12-9 (facteur 3 si les éléments vanadium, molybdène et manganèse sont considérés).

La figure 3.26 présente des micrographies optiques de la couche nitrurée après attaque chimique au nital 3 % dans l'exemple de la nuance Fe3CrC après 100 h à 500, 520 et 550 °C et 10 h à 550 °C. Ces micrographies montrent la structure martensitique initiale, la couche de combinaison (ou couche blanche) et les cent premiers micromètres de la couche de diffusion. L'épaisseur de la couche de combinaison varie entre 15 et 30  $\mu\text{m}$ . Dans le cas de l'alliage à 1 % de chrome, cette épaisseur peut atteindre 30 à 40  $\mu\text{m}$ . Les couches de combinaison se caractérisent également par la présence de porosité. Après 100 h de traitement à 550 °C, l'échantillon composé de 3 %m. de chrome présente une porosité aux anciens joints de grains d'austénite à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion jusqu'à une profondeur d'environ 65  $\mu\text{m}$ .

Des observations au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés révèlent des ramifications de la couche de combinaison aux joints de grains à l'interface avec la couche de diffusion ainsi que la présence de porosité. Elles sont d'autant plus étendues que la température augmente comme dans l'exemple de la nuance Fe1Cr02AlC de la figure 3.27. Ces ramifications se développent en surface lors de la nitruration d'autant plus que la teneur en éléments d'alliage est faible. En effet, après 10 h de traitement à 550 °C, la nuance Fe3CrC ne présente pas de ramifications à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion, tandis qu'elles se sont développées au bout de 100 h (figure 3.28). Au contraire, la figure 3.29 montre des ramifications qui se développent dès 10 h de traitement à 550 °C dans le cas de la nuance composée de 1 %m. de chrome et 0,2 %m. d'aluminium.

L'azote diffuse donc d'autant plus, et aux joints de grains, lorsque la teneur en éléments d'alliage diminue. En effet, l'activité de l'azote dépend de la teneur en éléments nitrurigènes en proche surface et les joints de grains sont des chemins de diffusion préférentiels. Par ailleurs, plus les éléments d'addition seront consommés rapidement, plus la diffusion aux joints de grains sera prépondérante avec le temps. La température accentue ces observations du fait de l'activation des cinétiques de diffusion et de réaction des atomes d'azote avec les éléments d'alliage.

Après une nitruration de 10 h à 550 °C, les joints de grains de la nuance Fe3CrC sont constitués de cémentite. Suite au traitement de 100 h, la cémentite est remplacée par une précipitation de nitrures de fer. Des analyses de phases par diffraction des rayons X en fonction de la profondeur corrélient ces observations (figures 3.30 et 3.31). On peut supposer une redistribution du carbone lors de ces modifications microstructurales avec transformation de la cémentite en nitrures de fer au cours du traitement.

Par la suite, afin d'étudier les caractéristiques de nitruration (enrichissement en azote, durcissement, contraintes résiduelles), la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C est prise comme référence pour deux raisons. Premièrement, elle est la plus représentative de la nuance industriel de nitruration par excellence, à savoir la nuance 33CrMoV12-9. Deuxièmement, la métallurgie à cœur est relativement proche de celle des aciers industriels avec une précipitation majoritaire de carbures de type  $M_7C_3/M_{23}C_6$ .

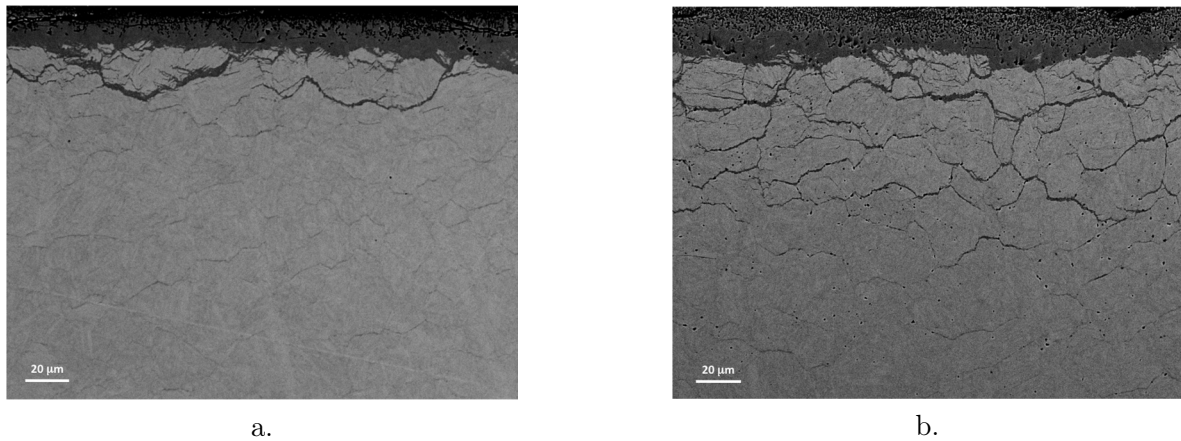


FIG. 3.27 – Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de la nuance Fe-0,988% m. Cr-0,193% m. Al-0,375% m. C nitrurée 100 h à (a.) 520 et (b.) 550 °C.

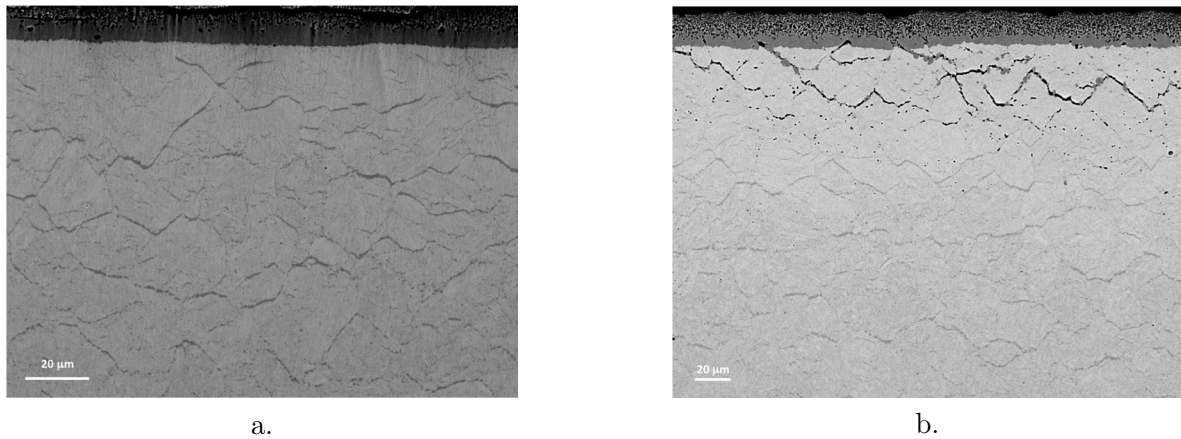


FIG. 3.28 – Micrographies au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de la nuance Fe-2,93% m. Cr-0,354% m. C nitrurée (a.) 10 h et (b.) 100 h à 550 °C.

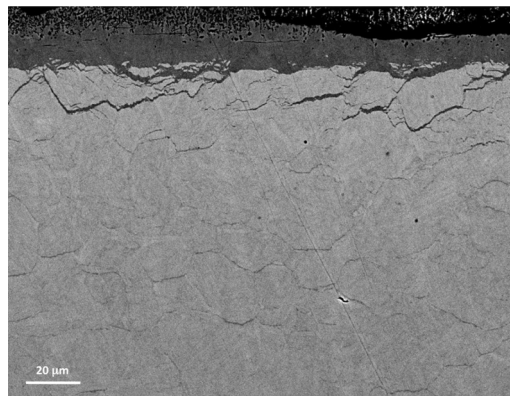


FIG. 3.29 – Micrographie au microscope électronique à balayage par électrons rétrodiffusés de la nuance Fe-0,988% m. Cr-0,193% m. Al-0,375% m. C nitrurée 10 h à 550 °C.



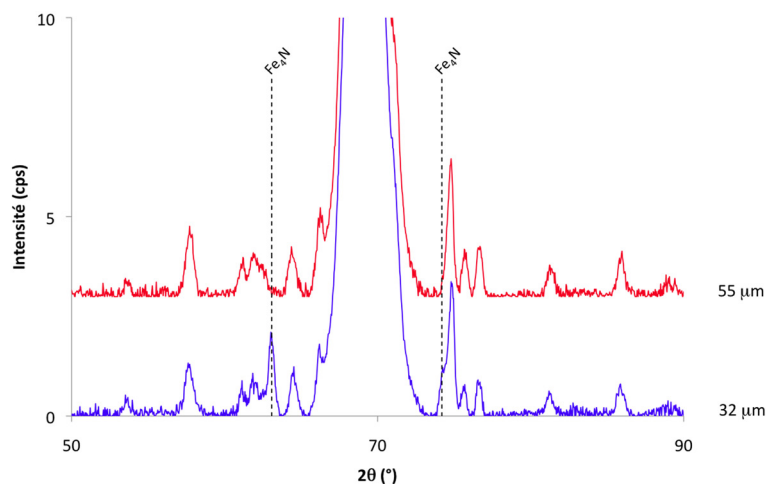


FIG. 3.30 – Spectres de phases par diffraction des rayons X à 32 et 55  $\mu\text{m}$  de la surface dans le cas de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C. Seuls les pics de diffraction utiles à la comparaison ont été indiqués.

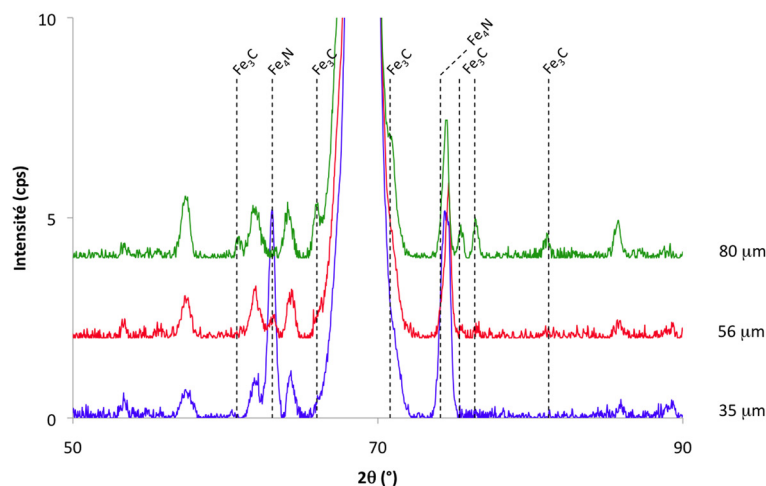


FIG. 3.31 – Spectres de phases par diffraction des rayons X à 35, 56 et 80  $\mu\text{m}$  de la surface dans le cas de la nuance synthétique Fe-2,83%Cr-0,354%C nitrurée 100 h à 550 °C. Seuls les pics de diffraction utiles à la comparaison ont été indiqués.

### 3.3.2 Évolution des caractéristiques de nitruration

Les propriétés de nitruration comme l'enrichissement en azote, le durcissement et les contraintes résiduelles ont été étudiées en fonction des conditions de nitruration. L'influence des éléments d'alliage est présentée pour une nitruration de 10 h à 550 °C. La nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C est utilisée pour montrer l'influence de la température et du temps de nitruration. Tous les profils sont présentés en annexe A.2.

#### 3.3.2.1 Enrichissement en azote

Les profils de concentration en azote de chaque échantillons ont été réalisés par microsonde à balayage sur des coupes transverses. La figure 3.32 présente les profils d'azote après une nitruration de 10 h à 550 °C de manière à mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage sur l'enrichissement en azote. La figure 3.33 donne l'évolution de la concentration en azote en fonction des conditions de nitruration (temps, température) dans le cas de la nuance Fe-3%Cr-

0,354%*m.C.* La concentration limite d'azote théorique est indiquée sur chaque graphique et pour chaque nuance par une ligne en pointillés. Elle est définie par la consommation totale des éléments d'addition à laquelle il faut ajouter la concentration d'azote en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique.

► *Influence des éléments d'alliage* : la figure 3.32 montre que l'enrichissement en azote augmente avec la teneur en éléments d'addition, au détriment de la profondeur de diffusion. L'ajout de 0,2 %*m.* d'aluminium apporte seulement un enrichissement supplémentaire en surface par rapport à la nuance composée de 1 %*m.* de chrome, la profondeur de diffusion n'étant pas affectée. Par ailleurs, un surplus d'azote se distingue avec la fraction croissante en éléments d'alliage. Divers auteurs attribuent ce phénomène à la composition des nitrures (substitution des éléments d'alliage par du fer) ou encore aux déformations du réseau de la matrice ferritique autour des précipités.

► *Influence des conditions de traitement* : comme le montre la figure 3.33, le temps ainsi que la température de nitruration ont peu d'influence sur la teneur en azote d'une surface nitrurée. Le palier de concentration d'azote est voisin de 1,05 %*m.* La diffusion est activée par la température de nitruration. Le front de diffusion après nitruration de 100 h et en se fixant une concentration en azote de 0,1 %*m.* se trouve à une profondeur de 520, 620 et 860  $\mu\text{m}$  pour des températures de 500, 520 et 550 °C respectivement. Entre 520 et 550 °C, la diffusion est fortement activée avec une augmentation de la profondeur de diffusion de 240  $\mu\text{m}$ . Cette différence n'est que de 100  $\mu\text{m}$  lorsque la température passe de 500 à 520 °C.

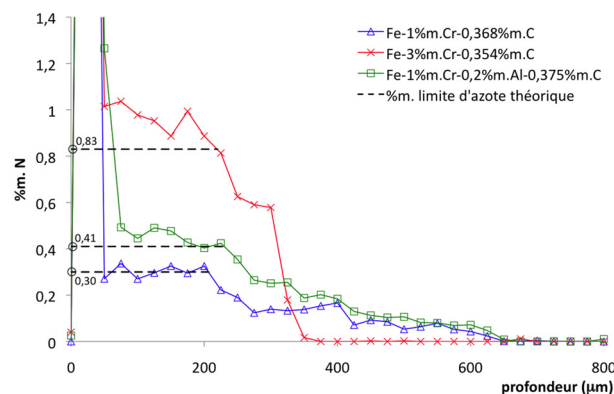


FIG. 3.32 – Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C.

### 3.3.2.2 Durcissement

Les filiations de dureté ont été réalisées pour chaque échantillon sur coupes transverses. La figure 3.34 présente ces filiations après une nitruration de 10 h à 550 °C de manière à mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage. La figure 3.35 donne un exemple d'évolution du durcissement en fonction des conditions de nitruration (temps, température) dans le cas de la nuance Fe-3%*m.*Cr-0,354%*m.*C.

► *Influence des éléments d'alliage* : la figure 3.34 montre une augmentation du durcissement avec la fraction en éléments d'alliage. En effet, la fraction volumique de nitrures durcissants issus de la solution solide de substitution de la matrice ferritique augmente avec l'enrichissement de cette solution solide. Les calculs thermodynamiques du tableau 3.7 corrént ces observations avec une teneur en éléments d'alliage dans la matrice ferritique de l'ordre de 0,21 %*at.* pour la nuance

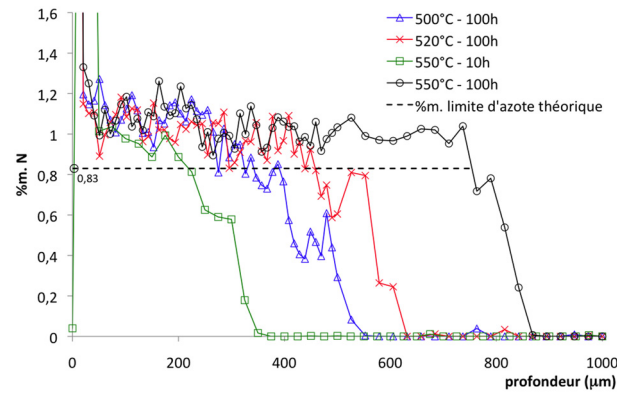


FIG. 3.33 – Évolution de l'enrichissement en azote en fonction des conditions de traitement (temps, température) dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%Al.

Fe1CrC, contre 0,51 %at. pour la nuance avec 3%Cr. L'apport de 0,2 %m. l'aluminium est également conséquent avec un durcissement supplémentaire quasi doublé :  $\Delta HV_{1,98N}^{1\%Cr} \approx 230$  HV et  $\Delta HV_{1,98N}^{0,2\%Al} \approx 350$  HV<sub>1,98N</sub>, soit un apport de l'ordre de 120 HV<sub>1,98N</sub> par rapport à la nuance contenant 1 %m. de chrome. Enfin une diminution de la profondeur efficace de nitruration est observée avec la teneur en chrome (220 et 260 μm pour 1 et 3 %m. respectivement). Ceci n'est point valable en présence d'aluminium où une augmentation de cette profondeur est observée. Il faut attribuer cette observation dans le cas présent au durcissement supplémentaire apporté par cet élément couplé à une profondeur de diffusion d'azote proche de celle de la nuance Fe1CrC (figure 3.32).

► *Influence des conditions de traitement* : l'influence des conditions de traitements est donnée sur la figure 3.35 dans le cas de la nuance Fe3CrC. Tout d'abord, une augmentation de la température et du temps de nitruration ont pour conséquence une augmentation de la profondeur efficace de nitruration, le phénomène de diffusion étant en effet d'autant plus activé. D'autre part, une légère baisse du durcissement en proche surface est observée. Elle est conséquente après 100 h à 550 °C (~ -100 HV<sub>1,98N</sub> à 70 μm). L'enrichissement n'évoluant que très peu avec les conditions de nitruration, cette baisse peut être la mise en évidence de phénomènes de relaxation. Il est à noter qu'un adoucissement des propriétés mécaniques à cœur de chacune des nuances étudiées est observée après nitruration (tableau 3.8). En effet, des tests sur ébauches de traction préalablement protégée avant nitruration indiquent par exemple pour la nuance Fe3CrC une diminution de la résistance mécanique  $R_m$  d'environ 100 MPa lors d'un maintien de 100 h entre 500 et 550 °C.

Nuance	Nitruration	$R_m$ (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A5d (%)	Z (%)
Fe1CrC	500°C 100h	789	681	21,3	76
Fe3CrC		858	719	18,8	76
Fe1Cr02AlC		775	657	20,1	75
Fe1CrC	550°C 100h	722	614	22,2	76
Fe3CrC		747	601	21,1	81
Fe1Cr02AlC		715	596	21,5	76

TAB. 3.8 – Caractéristiques mécaniques du matériau à cœur de chaque nuance synthétique après nitruration de 100 h à 500 et 550 °C. (A5d correspond à l'allongement à 5 fois le diamètre de l'éprouvette).

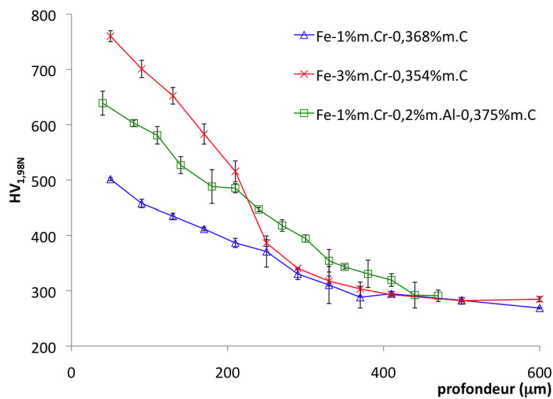


FIG. 3.34 – Filiation de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C.

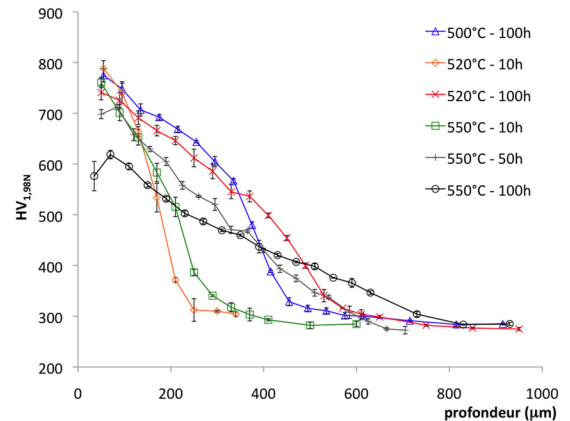


FIG. 3.35 – Filiation de dureté en fonction des conditions de traitement (temps, température) dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%Al.

### 3.3.2.3 Contraintes résiduelles

Les analyses de contraintes résiduelles ont été réalisées pour chaque échantillon avec enlèvement de matières par voie électrochimique. La figure 3.36 présente les profils de contraintes résiduelles après une nitruration de 10 h à 550 °C de manière à mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage. Les figures 3.37 et 3.38 donnent un exemple d'évolution des contraintes en fonction des conditions de nitruration (temps, température) dans le cas de la nuance Fe-3%Cr-0,354%Al. Les profils de largeurs intégrales de chaque analyse sont également donnés.

► *Influence des éléments d'alliage* : les analyses de contraintes de la figure 3.36 mettent en évidence un chargement de la surface nitrurée d'autant plus important que la teneur en éléments d'alliage augmente. On observe également une diminution de l'étendue du champ de contraintes ainsi que de la profondeur du maximum de contraintes avec la fraction d'éléments d'addition. Ceci s'explique par l'activité croissante de l'azote avec la fraction d'éléments d'addition. Par ailleurs, plus cette fraction augmente, plus la redistribution des contraintes en proche surface est marquée. Enfin l'influence de l'aluminium sur le niveau de contraintes résiduelles est remarquable avec un maximum de contraintes de la nuance Fe1Cr02AlC 2 fois supérieur à celui de l'acier contenant 3 %m. de chrome. Ceci est directement lié à l'augmentation de la fraction volumique de nitrures issus de la solution solide de la matrice (tableau 3.7) ainsi qu'à une diminution de la masse volumique des nitrures en présence d'aluminium. Il en résulte une forte augmentation de la variation de volume accompagnant la précipitation et donc des déformations volumiques. Les profils de largeurs intégrales de la figure 3.36 montrent une diminution de la taille des domaines diffractants avec la teneur en éléments d'alliage. Ceci confirme un affinement de la précipitation (fraction volumique de nitrures plus importante et/ou diminution de la taille de précipités) en présence d'aluminium, élément entièrement en solution solide de substitution car non carburigène.

► *Influence des conditions de traitement* : les figures 3.37 et 3.38 montrent l'influence des conditions de nitruration sur l'évolution des contraintes résiduelles. Ainsi lorsque la température et le temps de traitement augmentent, on observe généralement une diminution du niveau de contraintes, une augmentation de l'étendue du champ de contraintes et de la profondeur du maximum de contraintes résiduelles. Ceci résulte de l'activation de la diffusion d'azote avec le temps et la température. Aussi la diminution des contraintes en proche surface est d'autant plus marquée que la température et le temps de traitement augmentent. Par conséquent, une « relaxation » des contraintes, phénomène thermiquement activé, ou encore une évolution des

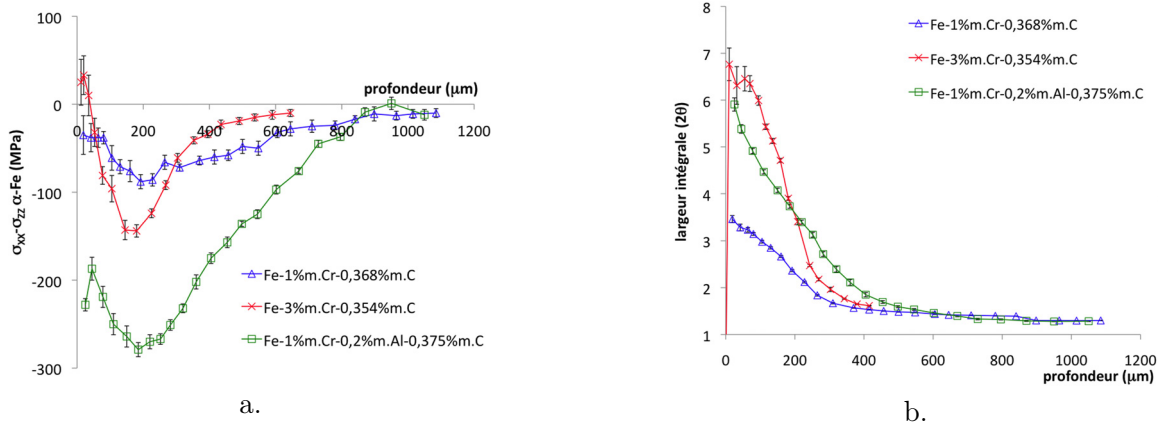


FIG. 3.36 – (a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d’alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique.

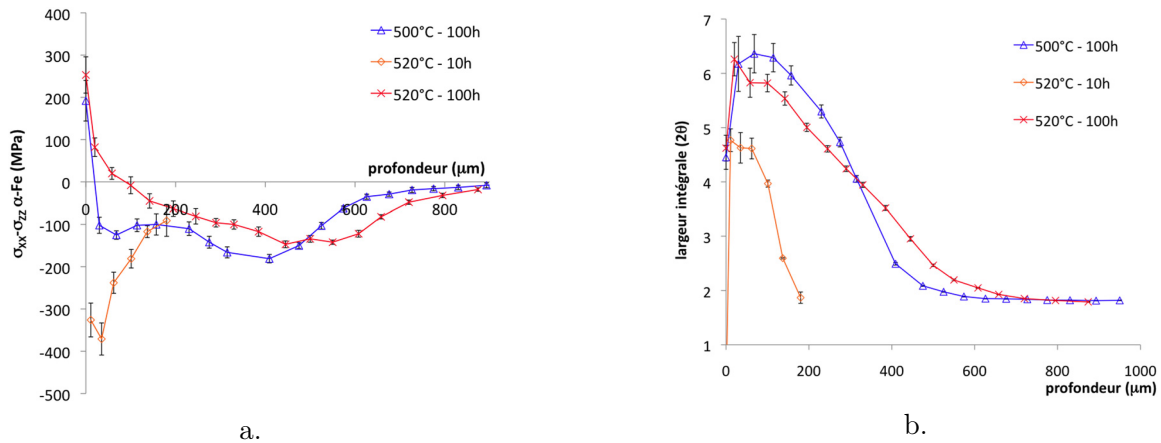


FIG. 3.37 – (a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée à 500 et 520 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique.

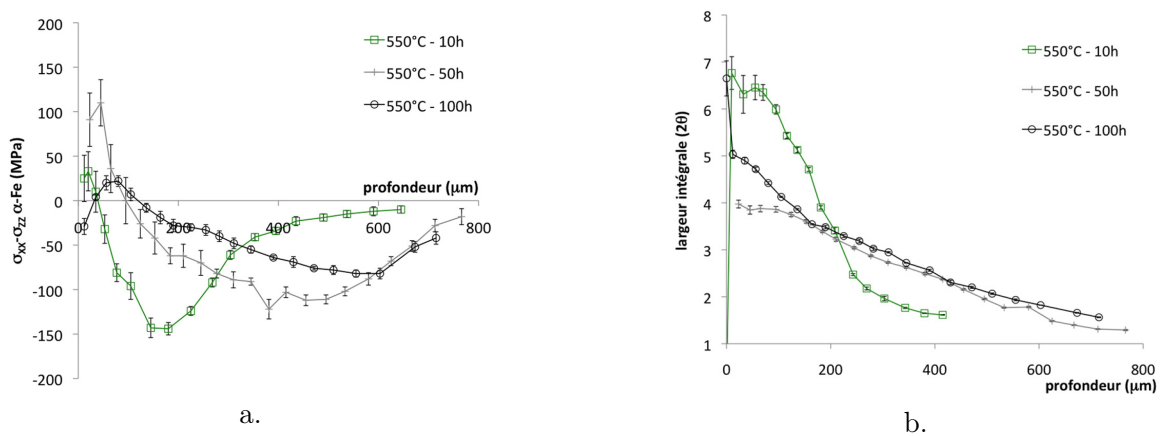


FIG. 3.38 – (a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée à 550 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique.

déformations volumiques ont lieu au cours du traitement de nitruration. Or la figure 3.35 indique un niveau de durcissement superficiel inchangé entre 10 et 50 h de traitement à 550 °C. De plus, la forte diminution des largeurs intégrales indique dans le cas des aciers nitrurés soit une diminution de la fraction volumique de précipités soit une augmentation de la taille des précipités [BAR92, LOC98]. Dans ces deux cas, une diminution du durcissement devrait être observée, ce qui n'est point le cas. Il est donc possible de supposer une précipitation de nitrures semi-cohérents durcissants inchangés entre 10 et 50 h. Par conséquent, la forte redistribution des contraintes résiduelles observée trouve son origine au travers d'une modification du chargement volumique lié à la précipitation et à la diffusion des éléments légers au cours du traitement.

Entre 50 et 100 h de traitement, l'évolution des propriétés mécaniques entre 0 et 75  $\mu\text{m}$  est intéressante puisque une remise en contraintes de compression est observée. Elle s'accompagne d'une augmentation des largeurs intégrales jusqu'à une profondeur de l'ordre de 75  $\mu\text{m}$  alors que le durcissement de cette zone diminue fortement. L'activation des phénomènes de relaxation à partir des filiations de dureté n'est donc pas en accord avec l'évolution des contraintes résiduelles. Par ailleurs, lorsque la profondeur augmente, les contraintes résiduelles de compression augmentent jusqu'à la profondeur du maximum de contraintes après 50 h de traitement, c'est-à-dire 520  $\mu\text{m}$ . Le durcissement évolue quant-à-lui en sens inverse avec une diminution de plus en plus faible avec la profondeur entre 50 et 100 h à 550 °C. Les largeurs intégrales restent similaires sur ces profondeurs, indiquant des tailles de domaines diffractants proches. Ainsi la redistribution des contraintes résiduelles est maximale lorsque l'évolution de microstructure est minimale.

Ces résultats sont à mettre en parallèle des premières observations de la microstructure au microscope électronique à balayage. En effet, il a été mis en évidence une évolution de la précipitation au cours du traitement à 550 °C. Par exemple dans le cas de la nuance Fe3CrC et après une nitruration de 10 h, les joints de grains de l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion sont composés de cémentite. Celle-ci est remplacée par une précipitation de nitrures de fer jusqu'à une profondeur de 75  $\mu\text{m}$  après 100 h. Or ces deux phases ont une masse volumique relativement différente :  $\rho_{\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}} \approx 7200 \text{kg.m}^{-3}$  et  $\rho_{\text{Fe}_3\text{C}} \approx 7670 \text{kg.m}^{-3}$ . La précipitation d'une phase à l'autre engendre ainsi une variation de volume positive et par conséquent la genèse de contraintes résiduelles de compression. Entre 10 et 100 h, il est donc cohérent d'observer une remise en compression de la proche surface.

Le traitement de nitruration à 520 °C est également très intéressant puisque un niveau de contraintes résiduelles important de l'ordre de -350MPa est présent après 10 h de traitement. Celui-ci est voisin de -150 MPa après 100 h de nitruration. La figure 3.37 indiquent une augmentation des largeurs intégrales, c'est-à-dire une diminution de la taille des domaines cohérents avec la forte diminution des contraintes. De même que précédemment, une augmentation des contraintes est observée entre 10 et 100 de nitruration alors que le durcissement superficiel n'évolue pas (figure 3.35). Ainsi on observe une diminution des contraintes résiduelles alors qu'un affinement de la microstructure semble prendre place.

Il est donc difficile de présumer d'une activation de phénomènes de relaxation à partir de ces résultats. L'évolution des contraintes résiduelles au cours du traitement semble donc avoir principalement pour origine l'évolution des chargements volumiques liés aux évolutions thermo-chimiques.

### 3.3.3 Redistribution du carbone

Les observations précédentes supposent des modifications microstructurales et thermo-chimiques au cours du traitement de nitruration afin d'expliquer les évolutions de contraintes résiduelles, notamment entre 10 et 100 h de traitement à 550 °C. Ces modifications sont en relation avec la redistribution des atomes d'azote et de carbone au cours du traitement, comme dans l'exemple de la précipitation de cémentite et de nitrures de fer aux joints de grains. Les analyses en microsonde à balayage n'ont indiqué aucune variation de concentration en azote notable au cours du traitement. Aussi ces analyses par microsonde à balayage étant locales, elles sont sensibles à la ségrégation du carbone aux joints de grains de la couche de diffusion. Aucune tendance convenable en fonction de la profondeur ne peut être obtenue. Des analyses par spectroscopie à décharges électroluminescentes ont donc été réalisées sur la nuance Fe<sub>3</sub>CrC nitrurée 10 et 100 h à 550 °C.

Les résultats de la figure 3.39 confirment une importante redistribution des atomes de carbones au sein de la surface nitrurée mais aussi en fonction du temps de traitement. Les profils de carbone se caractérisent par une décarburation en proche surface au voisinage de l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion, ainsi que par un enrichissement en avant du front de diffusion.

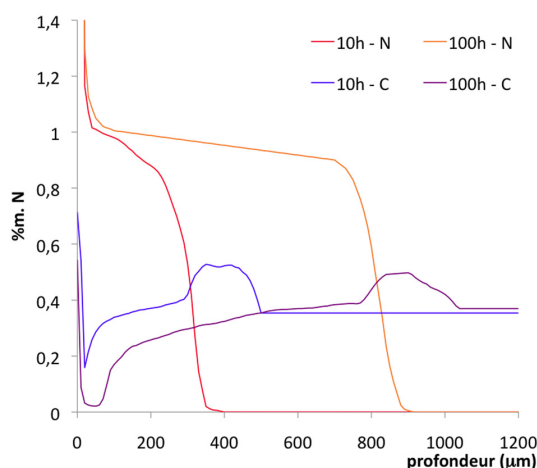


FIG. 3.39 – Profils de concentration en azote et carbone obtenus par spectroscopie à décharges électroluminescentes dans le cas de la nuance Fe-2,93%*m.*Cr-0,354%*m.*C nitrurée 10 et 100 h à 550 °C.

La figure 3.40 donne des résultats de calculs thermodynamiques réalisés avec *Thermo-Calc* à partir de ces profils expérimentaux. Une importante évolution de la précipitation de cémentite est ainsi prédite au cours de la nitruration. En effet, la décarburation en proche surface entraîne une diminution de la fraction massique de cémentite, donc une dissolution de celle-ci au cours du traitement. Inversement, l'enrichissement en carbone en avant du front de diffusion se traduit par une augmentation de la fraction massique de carbures de même nature que ceux du matériau à cœur. Par ailleurs, les profils de cémentite en fonction de la profondeur laissent apparaître un maximum à des profondeurs de 250 et 700 μm, c'est-à-dire au voisinage des profondeurs auxquelles se trouvent les maximums de contraintes résiduelles après 10 et 100 h de nitruration, soient 175 et 600 μm respectivement (figure 3.38). Aucune évolution de la fraction de nitrures CrN (voisine de 5%*m.*) n'est prédite en proche surface.

Enfin, les nitrures de fer  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> et  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N ne sont prédits que jusqu'à une profondeur de 20  $\mu\text{m}$  contrairement aux observations expérimentales. Les calculs *Thermo-Calc* étant réalisé à l'équilibre thermodynamique, on met en évidence la compétition entre les cinétiques de diffusion et de précipitation, ainsi que les chemins de diffusion préférentiels des atomes d'azote qui modifient les équilibres thermodynamiques locaux. Une approche macroscopique semble toute fois suffisante afin de décrire la diffusion comme les résultats du §3.2.5.2 le suggèrent.

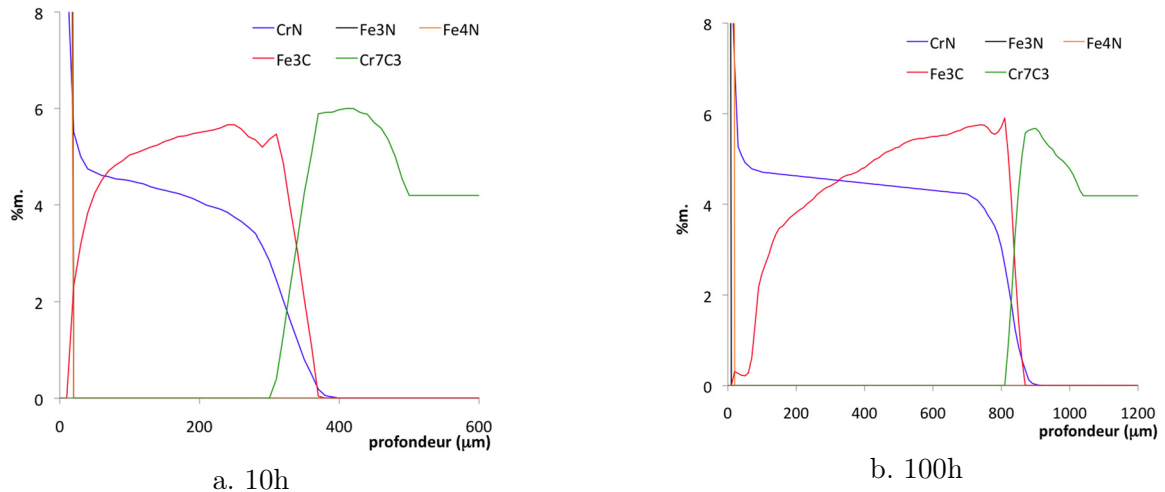


FIG. 3.40 – Calculs thermodynamiques *Thermo-Calc* à partir des profils expérimentaux d'azote et de carbone de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée (a.) 10 et (b.) 100 h à 550 °C.

### 3.3.4 Bilan

Tout d'abord, cette étude préliminaire confirme l'influence de l'aluminium par rapport au chrome sur les propriétés mécaniques de nitruration. Un affinement de la précipitation ainsi qu'une augmentation des déformations volumiques accompagnant la précipitation des nitrures sont à l'origine du fort durcissement supplémentaire et du champ de contraintes de compression après traitement de nitruration.

D'autre part, l'étude préliminaire sur aciers synthétiques a mis en évidence l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température et du temps de nitruration. La redistribution des contraintes résiduelles ne semble pas pouvoir s'expliquer par des phénomènes de relaxation au cours du traitement. L'évolution du durcissement n'est pas compatible avec l'évolution des contraintes résiduelles dans le cas présent.

La diminution non négligeable du durcissement après nitruration de 100 h à 550 °C est en relation avec les cinétiques de diffusion et de précipitation. En effet, les profils de concentration en azote ont mis en évidence une forte augmentation de la diffusion pour une nitruration de 100 h à 550 °C. De plus, la taille des domaines diffractants diminue entre 10 et 100 h à 520 °C mais augmente à 550 °C. Enfin, le durcissement n'évolue pas avec le temps à 520 °C mais diminue à 550 °C. L'enrichissement en proche surface n'évoluant point avec les conditions de traitement pour une nuance donnée, ces observations ne peuvent pas s'expliquer par une évolution de la fraction volumiques de nitrures durcissants. Aussi l'étude bibliographique des alliages binaires et à base de carbone suppose que la présence des carbures de revenu stabilise la taille des nitrures d'éléments d'alliage, la transformation des carbures étant l'étape limitante face à la croissance des nitrures. Par conséquent, pour un temps compris entre 50 et 100 h à 550 °C, la consommation de ces carbures semble totale en proche surface, la croissance-coalescence des nitrures peut avoir lieu et la cinétique de diffusion des atomes d'azote augmente.

Les observations microstructurales et les profils de concentration en azote et carbone mettent en évidence les modifications thermo-chimiques d'une surface nitrurée. En parallèle de la diffusion



des atomes d'azote, la transformation des carbures en nitrures implique la diffusion des atomes de carbone relâchés au sein de la matrice. Cette diffusion est activée par le gradient de potentiels chimiques créé par le flux d'azote. Le carbone diffuse aux joints de grains, ségrège sous forme de cémentite au sein de la couche de diffusion. La diffusion se caractérise par une décarburation en proche surface et au contraire un enrichissement en avant du front de diffusion. La décarburation semble avoir deux origines, la première étant la diffusion du carbone due au flux d'azote et la deuxième étant une diffusion d'azote aux joints de grains qui modifie les équilibres thermodynamiques locaux. Ainsi on peut observer une dissolution de cémentite, jusqu'à précipitation de nitrures de fer. L'enrichissement en carbone semble engendrer quant à lui une augmentation de la fraction de carbures présent à cœur d'après les calculs thermodynamiques.

Ces résultats et conclusions préliminaires sont très intéressants vis à vis de la compréhension de l'évolution des contraintes résiduelles au cours de la nitruration. En effet, le passage d'une précipitation de cémentite à celle de nitrures de fer permet d'expliquer la remise en compression de la proche surface au cours du traitement. La diminution de la fraction de cémentite suppose un déchargement volumique de la surface et donc la diminution des contraintes résiduelles de compression observée expérimentalement. Aussi l'enrichissement en carbone et par conséquent l'augmentation de la fraction de carbures du matériau à cœur permet d'envisager la diminution du niveau de contraintes lorsque le temps de nitruration augmente. En effet, l'augmentation de la fraction de carbures suppose un appauvrissement de la solution solide de substitution de la matrice ferritique en avant du front de diffusion. Ainsi à partir des masses volumiques de chaque phase, on peut supposer une diminution du niveau de contraintes puisque la transformation des carbures ( $6900 \text{ kg.m}^{-3}$ ) en nitrures ( $6200 \text{ kg.m}^{-3}$ ) engendre une variation de volume moins importante que la précipitation des nitrures issus de la solution solide de la matrice ferritique ( $7870 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

### 3.4 Caractérisation de la nuance Fe-0,354%C-2,93%Cr nitrurée 10 et 100 h à 550 °C

Les évolutions thermochimiques au cours de la nitruration semblent essentielles afin d'expliquer et approfondir la genèse des contraintes résiduelles, avec notamment la transformation des carbures de revenu et la diffusion du carbone qui en résulte. Afin de compléter cet étude préliminaire, des observations métallurgiques approfondies de trois profondeurs ont été réalisées : l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion, le maximum de contraintes résiduelles et enfin le front de diffusion au niveau de l'enrichissement en carbone. Il s'agit de caractériser la nature des phases présentes à diverses profondeurs caractéristiques d'une surface nitrurée. La caractérisation des nitrures d'éléments d'alliage n'est point l'objectif ici, de nombreuses études ayant été réalisées à ce sujet. Rappelons que la nuance synthétique Fe-0,354%C-2,93%Cr est prise comme référence d'une part puisqu'elle présente la composition la plus proche d'une nuance industrielle (33CrMoV12-9) et d'autre part parce qu'elle présente des évolutions de propriétés caractéristiques.

#### 3.4.1 L'interface couche de combinaison - couche de diffusion

Les observations au microscope électronique à balayage ont dorénavant et déjà mis en évidence la présence de cémentite aux joints de grains de l'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion après nitruration de 10 h à 550 °C. Celle-ci est remplacée par une précipitation de nitrures de fer après 100 h. Des observations de ces joints de grains au microscope électronique en transmission sur lames minces après 10 et 100 h de nitruration confirment ces résultats.

La figure 3.41.a montre ainsi la cémentite aux anciens joints de grains d'austénite. Cette cémentite est polycristalline avec des grains de l'ordre de 400 à 600 nm de diamètre. Une fine précipitation de nitrures d'éléments d'alliage est également présente avec des diamètres inférieurs à 15 nm (figure 3.41.b). La densité de ces nitrures laisse supposer une transformation de carbures

en nitrures proche des joints de grains, le carbone ségrégeant immédiatement sous forme de cémentite alliée avec les atomes de fer de la matrice ferritique.

Après 100h de traitement, des porosités sont présentes aux joints de grains de cette interface. Une précipitation de nitrures de fer de type  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> caractérise également ces joints de grains comme le montre la micrographie en champ sombre de la figure 3.42.a. On retrouve également la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage de diamètres inférieurs à 15 nm observées en présence de cémentite 3.42.b.

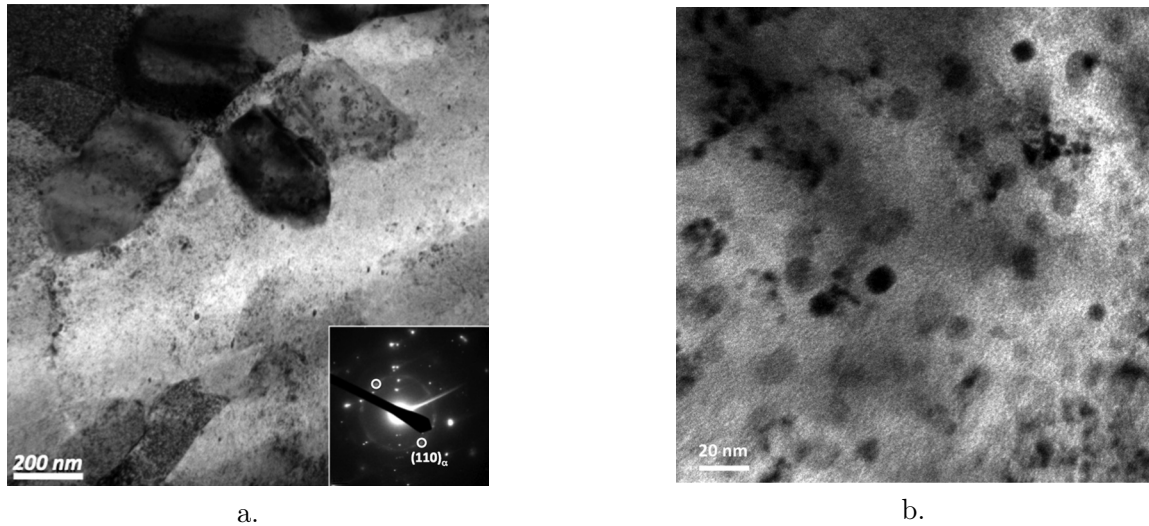


FIG. 3.41 – Micrographies en champ clair réalisées au microscope électronique en transmission à  $50 \mu\text{m}$  de la surface de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

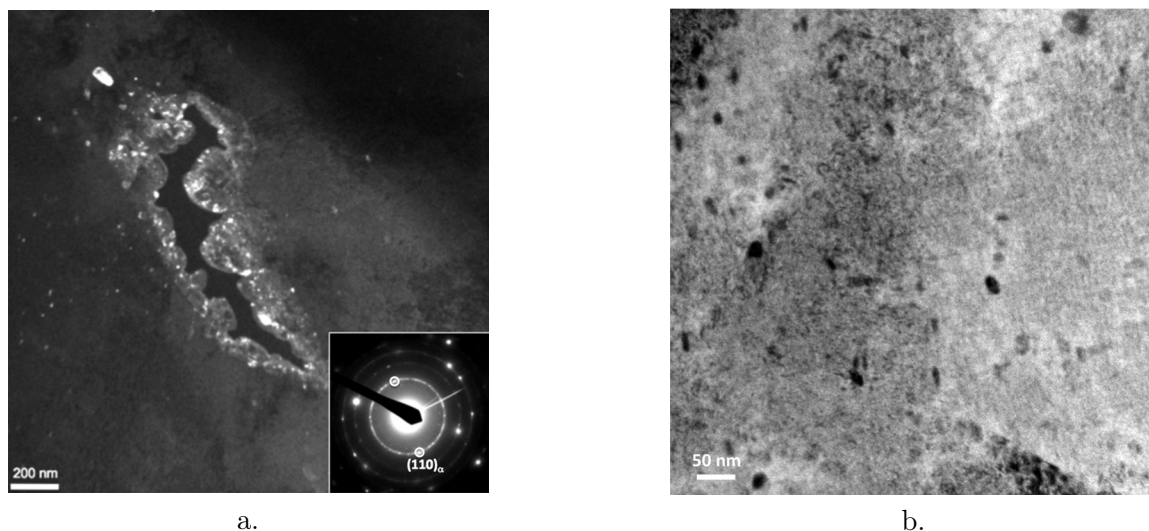


FIG. 3.42 – Micrographies en champs (a.) sombre et (b.) clair réalisées au microscope électronique en transmission à  $50 \mu\text{m}$  de la surface de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 100 h à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 Le maximum de contraintes résiduelles

Des observations au microscope électronique en transmission ont également été réalisées à la profondeur du maximum de contraintes résiduelles après nitruration de 10 h à 550 °C, soit à une profondeur de 175  $\mu\text{m}$ . La figure 3.43 montre ainsi deux exemples de la présence de carbures résiduelles de type  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Ces carbures sont globulaires et de taille relativement importante avec des diamètres de l'ordre de 150 nm. Une fine population de précipités de nitrures de diamètre d'environ 20 nm se distingue. Aussi les calculs thermodynamiques à partir des profils expérimentaux d'azote et de carbone ne prédisent point la présence de carbures après une nitruration de 10 h (figure 3.40).

Après 100 h de traitement à 550 °C, les observations de la microstructure à une profondeur équivalente ne révèlent pas la présence de carbures résiduelles comme précédemment. La transformation des carbures de revenu semble complète. La figure 3.44 montre cependant la présence de nitrures d'éléments d'alliage de taille plus importante avec des diamètres d'environ 50 nm.

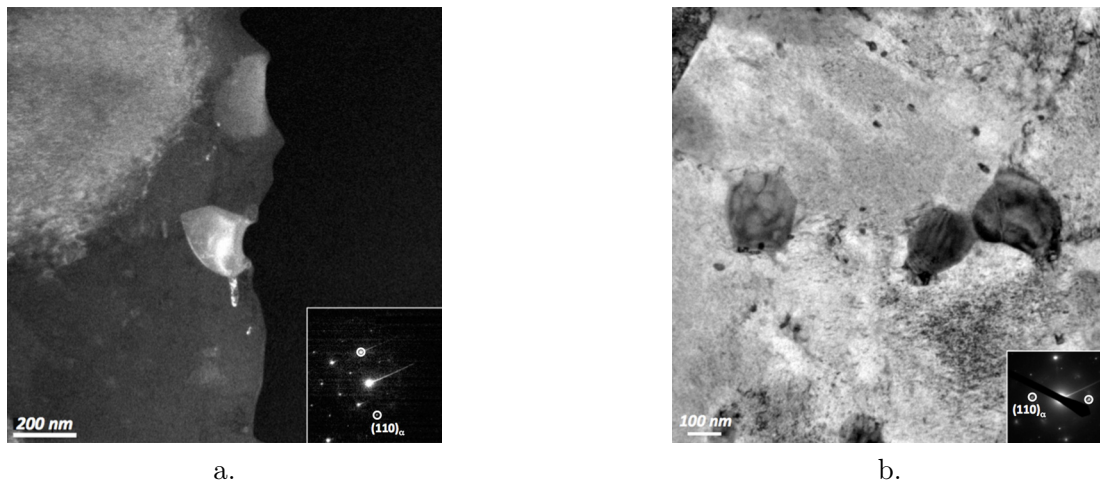


FIG. 3.43 – Micrographies en champs (a.) sombre et (b.) clair réalisées au microscope électronique en transmission à 175  $\mu\text{m}$  de la surface de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C.

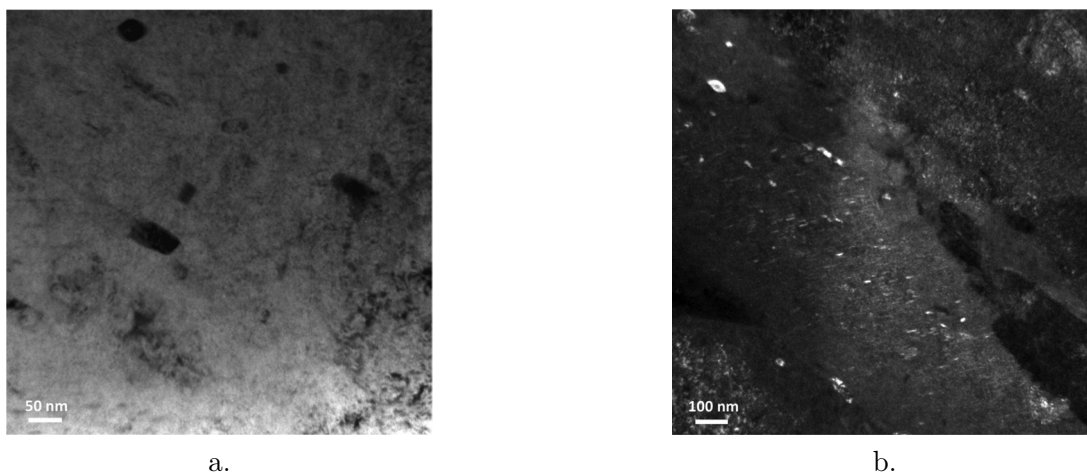


FIG. 3.44 – Micrographies en champs (a.) sombre et (b.) clair réalisées au microscope électronique en transmission à 175  $\mu\text{m}$  de la surface de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 100 h à 550 °C.

### 3.4.3 Le front de diffusion

D'après les calculs thermodynamiques de la figure 3.40, l'enrichissement en carbone au front de diffusion implique une augmentation de la fraction de carbures du matériau à cœur. Ceci peut se traduire de deux manières : soit la densité de carbures augmente par germination de nouveaux précipités, soit on observe une augmentation de la taille des carbures déjà existants. Des observations de la microstructure en avant du front de diffusion d'azote, soit une profondeur de 920  $\mu\text{m}$ , ont donc été réalisées après 100 h de traitement.

Tout d'abord, la caractérisation du matériau à cœur a été nécessaire. La figure 3.45.a donne un exemple de microstructure à cœur avec la présence de carbures de type  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Une analyse du diamètre équivalent sur une population de 236 précipités donne une moyenne de 45 nm ( $\pm 3$  nm). La figure 3.46 présente la distribution en taille de cette population.

Les observations de la microstructure à la profondeur de 920  $\mu\text{m}$  ont révélé quant à elles un diamètre équivalent moyen de 86 nm ( $\pm 7$  nm) pour une population de 188 carbures. La figure 3.45.b montre un exemple de micrographies en champ clair. On observe une augmentation non négligeable de la taille des carbures du matériau à cœur, avec notamment une disparition importante des carbures de diamètre inférieur à 40 nm.

L'hypothèse de croissance des carbures à cœur lors de l'enrichissement en carbone est donc vérifiée. Elle permet également de supposer une diminution de la fraction d'éléments d'alliage en solution solide de substitution de la matrice ferritique.

### 3.4.4 Bilan

Les observations de la microstructures de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 et 100 h à 550 °C viennent compléter les connaissances quant aux évolutions thermo-chimiques au cours du traitement de nitruration. Elles sont en relation avec la diffusion du carbone. Elles confirment que les cinétiques de précipitation sont essentielles afin d'approfondir la genèse des contraintes résiduelles. La transformation des carbures en nitrures apparaît notamment comme un point crucial.

Tout d'abord, la précipitation de cémentite aux joints de grains au sein de la couche de diffusion est polycristalline avec une fine précipitation de nitrures d'éléments d'alliage au sein des grains de cémentite. Leur forte densité laisse supposer la transformation de carbures en nitrures au voisinage des joints de grains avec une ségrégation immédiate des atomes de carbone avec les atomes de fer sous forme de cémentite. Ce type de précipitation n'est point présente au sein de la matrice ferritique ou sont principalement répartis les nitrures d'éléments d'addition. Ainsi déduit des recherches bibliographiques, la transformation des carbures en nitrures s'accompagne également d'une transformation en cémentite ainsi que d'une dissolution en ferrite suivant qu'il s'agit de carbures inter- ou intragranulaires. La cémentite et la ferrite ayant des masses volumiques plus importantes que les nitrures ou même les carbures de type  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , il en résulte que la variation de volume positive accompagnant la précipitation des nitrures est diminuée du fait de la variation de volume négative liée à la transformation en cémentite ou dissolution en ferrite. Par conséquent une diminution des contraintes résiduelles peut être observée.

De plus, l'enrichissement en carbone en avant du front de diffusion se traduit par une augmentation de la fraction de carbures du matériau à cœur. Les observations supposent un appauvrissement de la solution solide de substitution en éléments d'addition. La précipitation de nitrures semi-cohérents nanométrique laisse donc place à une précipitation de nitrures issus de la transformations des carbures. Il s'en suit une diminution des déformations volumiques et donc du maximum de contraintes lorsque le temps de traitement augmente.

La transformation des carbures engendre une diffusion des atomes de carbones relâchés au sein de la matrice. Il en résulte de manière générale une diminution de la fraction volumique totale de précipités et donc un déchargement de la surface nitrurée. La diminution des contraintes

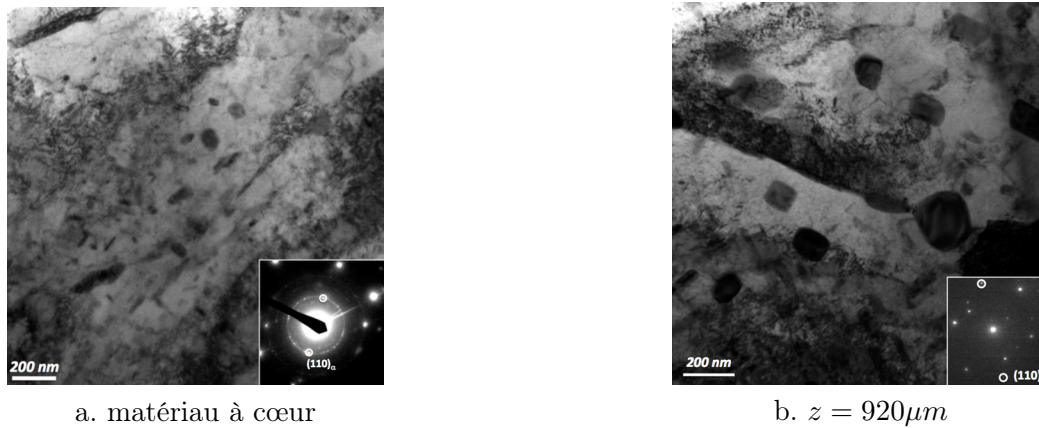


FIG. 3.45 – Micrographies en champ clair réalisées au microscope électronique en transmission à (a.) cœur et (b.) 920  $\mu\text{m}$  de la surface de la nuance Fe-2,93%*m*.Cr-0,354%*m*.C nitrurée 100 h à 550 °C.

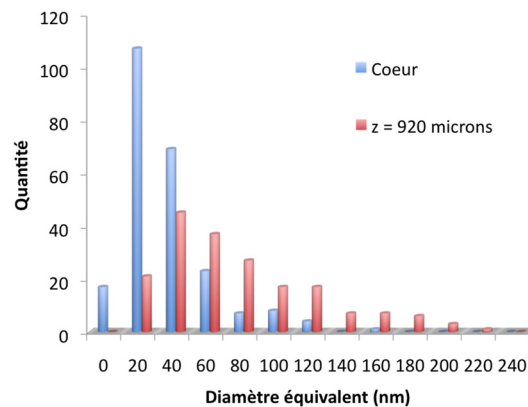


FIG. 3.46 – Diagramme de la répartition en taille des carbures de type  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  pour le matériau à cœur et à une profondeur de 920  $\mu\text{m}$  de la surface de la nuance Fe-2,93%*m*.Cr-0,354%*m*.C nitrurée 100 h à 550 °C.

résiduelles en proche surface peut ainsi s'expliquer par la décarburation observée qui est d'autant plus importante que le temps de traitement augmente et que la transformation des carbures est avancée.

Cette décarburation est activée par le gradient de potentiel chimique engendré par la diffusion des atomes d'azote, ainsi que par la diffusion préférentielle d'azote aux joints de grains qui modifie les équilibres thermodynamiques locaux. La principale conséquence est la dissolution de cémentite aux joints de grains ainsi qu'une diminution de la fraction volumique de précipités qui entraîne comme précédemment un déchargement de la surface. Par ailleurs, il est possible d'observer la transformation de la cémentite en nitrures de fer au cours du traitement en proche surface du fait de l'enrichissement local en azote. Cette transformation s'accompagne d'une augmentation des déformations volumiques et donc de contraintes résiduelles de compression. La décarburation s'opère également lorsque le temps de nitruration augmente du fait de la présence de carbures résiduelles de taille importante se transformant tardivement.

La caractérisation des propriétés de nitruration des paragraphes précédents suppose une transformation complète des carbures après 50 h de nitruration à 550 °C, qui engendre un phénomène de relaxation et une diminution du durcissement. Les observations au microscope électronique en transmission entre 10 et 100 h de traitement à 550 °C confirment cette hypothèse. Aussi aucune relaxation n'est observée ni à 500 °C, ni à 520 °C entre 10 et 100 h de nitruration. La

transformation des carbures en nitrures est donc plus lente que la diffusion des atomes d'azote. Elle se déroule à toute profondeur de la surface au cours de la nitruration et modifie alors les cinétiques de croissance/coalescence des nitrures.

Les équations de germination/croissance/coalescence, présentées au paragraphe §2.5.5, permettent de confirmer l'influence des carbures et de leur transformation sur la stabilité de la précipitation des nitrures au cours du traitement. On peut ainsi imaginer la séquence de précipitation suivante :

- dans le cas des nitrures semi-cohérents issus de la solution solide de substitution des éléments d'addition dans la matrice, la croissance est limitée par la diffusion des éléments d'alliage. Tant que cette fraction d'éléments d'alliage en solution solide dans la matrice est non nulle, il y a germination et croissance des nitrures.
- dans le cas de la transformation des carbures en nitrures, la croissance des nitrures incohérents et dissolution des carbures sont ici limitées par la diffusion des atomes d'azote à l'interface précipité/matrice. L'azote étant en régime de diffusion forcée par définition du traitement de nitruration, et ayant une affinité plus importante pour les éléments d'alliages présents en solutions solide dans la matrice, les cinétiques de croissance/dissolution des nitrures et carbures sont réduites.
- lorsque tout les éléments d'alliage en solution solide sont consommés par l'azote, l'équation de coalescence s'applique à la précipitation semi-cohérente. Cependant, dans ce cas, il s'agit de l'affinité des atomes d'azote pour les éléments d'alliage restant au sein des carbures qui limite le processus de coalescence. Ce processus est d'autant plus ralenti que la diffusion des atomes d'azote aux interfaces carbures/matrice reste toujours limitée par le régime de diffusion forcée des atomes d'azote.

En parallèle de ces observations a été développée une modélisation du traitement de nitruration. Elle tient compte de la diffusion des atomes d'azote et de carbone, de la précipitation et enfin du chargement mécanique de la surface. Outre les objectifs de pouvoir prédire ou intégrer les caractéristiques de nitruration dans l'élaboration d'une pièce, ce type de modèle est très utile puisqu'il aide à l'interprétation des divers phénomènes observés. Ce modèle est présenté dans le chapitre suivant.

# Modélisation du traitement de nituration

## Sommaire

<b>4.1</b>	<b>Diffusion et précipitation . . . . .</b>	<b>94</b>
4.1.1	Loi générale de la diffusion . . . . .	94
4.1.2	Hypothèses et conditions de travail . . . . .	96
4.1.3	Diffusion et transition d'échelle . . . . .	97
4.1.4	Calcul des fractions volumiques . . . . .	98
4.1.5	Bilan matière . . . . .	99
<b>4.2</b>	<b>Modélisation micro-mécanique . . . . .</b>	<b>100</b>
4.2.1	Généralités . . . . .	100
4.2.2	Modèle proposé . . . . .	102
4.2.2.1	Définition du champ de contraintes macroscopiques . . . . .	102
4.2.2.2	Définition du modèle micro-macro . . . . .	103
4.2.2.3	Développements apportés au modèle . . . . .	104
<b>4.3</b>	<b>Calcul de la variation de volume . . . . .</b>	<b>106</b>
<b>4.4</b>	<b>Étude de la genèse des contraintes résiduelles . . . . .</b>	<b>108</b>
4.4.1	Implémentation numérique du modèle . . . . .	109
4.4.2	La diffusion d'azote et de carbone . . . . .	109
4.4.2.1	La diffusion d'azote . . . . .	109
4.4.2.2	La diffusion du carbone . . . . .	111
4.4.2.3	La thermodynamique des processus irréversibles (TPI) . . . . .	112
4.4.2.4	Influence des contraintes résiduelles sur la diffusion . . . . .	115
4.4.2.5	Influence de la précipitation sur la diffusion . . . . .	117
4.4.2.6	Excès d'azote . . . . .	117
4.4.2.7	Bilan . . . . .	119
4.4.3	Évolution de la précipitation d'une surface nitrurée . . . . .	120
4.4.3.1	Fraction volumique des précipités . . . . .	120
4.4.3.2	Évolution des déformations volumiques . . . . .	124
4.4.4	Évolution des contraintes résiduelles . . . . .	125
4.4.5	Influence des séquences de précipitation . . . . .	126
4.4.6	Le refroidissement . . . . .	130
4.4.7	Application à l'acier de nuance 33CrMoV12-9 . . . . .	131

*Notations employées :*

$J_{X_i}^{\Phi_i}$	flux de particules $X_i$ dans la phase $\Phi_i$
$D_{X_i}^{\Phi_i}, D_{X_i}^{\Phi_i*}, \widehat{D}_{X_i}^{\Phi_i}$	coefficients de diffusion intrinsèque, d'autodiffusion, macroscopique
$C_{X_i}^{\Phi_i}$	nombre de particules par unité de volume
$z$	profondeur
$\mu_{X_i}, \mu_{X_i}^{\Phi_i}, \mu_{X_i}^o$	potentiels chimiques et standard
$G$	enthalpie libre
$R$	constante des gaz parfaits
$T$	température
$a_{X_i}^{\Phi_i}$	activité thermodynamique
$\gamma_{X_i}^{\Phi_i}$	coefficient d'activité thermodynamique
$L_{X_i}^{\Phi_i}$	coefficient de mobilité
$\Gamma$	facteur thermodynamique
$x^{\Phi_i}, x_{X_i}^{\Phi_i}$	fraction atomique
$\omega^{\Phi_i}, \omega_{X_i}^{\Phi_i}$	fraction massique
$y^{\Phi_i}, \dot{y}^{\Phi_i}$	fraction et taux de fraction volumique
$v^{\Phi_i}$	volume massique
$\mathcal{V}^*$	volume d'une mole de maille de phase
$\mathcal{M}^*$	masse d'une mole de maille de phase
$V_{el}^{\Phi_i}$	volume élémentaire de maille
$\mathcal{N}_a$	nombre d'Avogadro
$M^{\Phi_i}, M_{X_i}$	masses molaires
$N_{X_i}^{\Phi_i}$	coefficient stœchiométrique dans une maille
$K_{X_i}^{\Phi_i}$	coefficient stœchiométrique dans une phase
$\mathcal{X}, \mathcal{Y}$	coefficients stœchiométriques globaux d'une phase
$\Lambda_{X_i}^{\Phi_i}$	nombre d'atomes par maille
$t$	temps
$m, m^{\Phi_i}, m_{X_i}^{\Phi_i}$	masse
$\Delta m$	variation de masse entre $t$ et $t + dt$
$V, V^{\Phi_i}$	volume
$V^{\Phi_1 \rightarrow \Phi_2}$	volume de la phase $\Phi_1$ transformée en phase $\Phi_2$
$\left. \frac{\Delta V}{V_o} \right _{\Phi_i}$	variation de volume
$\widehat{\sigma}, \sigma^{\Phi_i}$	contraintes macroscopiques et d'une phase
$\sigma_{eq}^{\Phi_i}$	contrainte équivalente suivant von Mises
$\sigma_y^{\Phi_i}$	limite d'élasticité
$\sigma_{02}, \epsilon_{02}$	paramètres de la loi d'Hollomon
$g(\epsilon_p^{\Phi_i})$	loi de comportement
$\widehat{\epsilon}, \epsilon^{\Phi_i}$	déformations macroscopiques et d'une phase
$\epsilon^e, \epsilon^l$	déformations élastiques et libres
$\epsilon^p, \epsilon^v, \epsilon^{th}, \epsilon^{tp}$	déformations plastiques, volumiques, thermiques et de transformation
$\dot{\epsilon}$	taux de déformation
$[\epsilon]$	saut de déformation
$\delta$	symbole de Kronecker
$\alpha$	coefficient de dilatation thermique
$\omega^{\Phi_i}$	vitesse de la frontière mobile $S$ au point de normale $n$
$A$	tenseur de localisation des déformations
$S^{Esh}$	tenseur d'Eshelby
$U$	tenseur de polarisation
$I$	tenseur unité
$\widehat{C}$	tenseur des propriétés homogénéisées
$\widehat{E}, \widehat{\nu}$	module d'Young et coefficient de Poisson homogénéisés

$\underline{T}$  correspond au tenseur  $T$  d'ordre 2, de composante  $T_{ij}$ .

$\underline{\underline{T}}$  correspond au tenseur  $T$  d'ordre 4, de composante  $T_{ijkl}$ .



La notation d'Einstein pour la sommation des indices répétés est utilisée :

$$T_{ik}S_{jk} = \sum_{k=1}^n T_{ik}S_{jk} \quad (4.1)$$

Le volume  $V$  correspond au volume totale d'une sous-couche nitrurée d'épaisseur  $dz$  comme indiqué sur la figure 4.1.

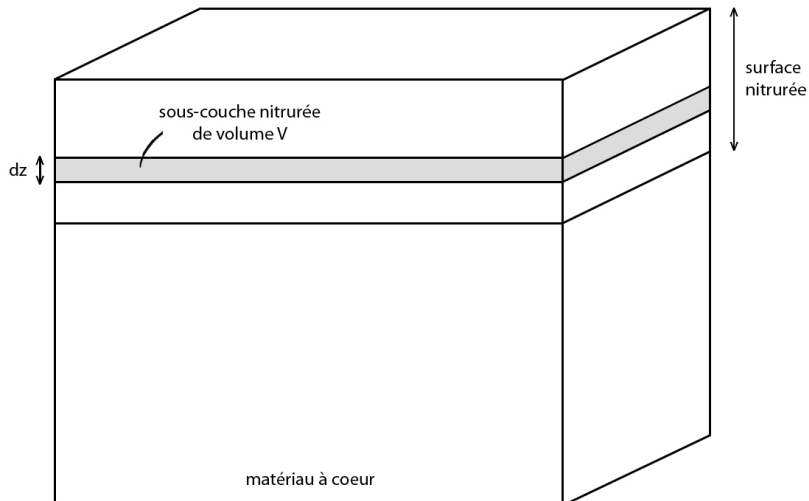


FIG. 4.1 – Définition du volume  $V$  d'une sous-couche nitrurée d'épaisseur  $dz$ .

En parallèle des investigations expérimentales une modélisation de la nitruration est développée. Elle est le fruit des différents travaux sur ce traitement au sein du laboratoire MécaSurf [BAR92, LOC98, CHA00, GOR06]. Un modèle est indispensable afin de pouvoir prédire une tenue en service mais aussi afin de comprendre et expliquer les phénomènes physiques et leurs interactions au cours du procédé de nitruration.

La synthèse bibliographique a présenté les principaux exemples de simulation de la nitruration, notamment en ce qui concerne la diffusion des atomes d'azote (cf. §2.7). La plupart se place dans le cas d'alliages à base de fer sans carbone. Les plus complexes prennent en compte la précipitation des nitrures d'éléments d'addition. La détermination des contraintes résiduelles compte peu de modèles, notamment dans le cas de la couche de diffusion. Ceci relève d'une part des difficultés à déterminer la fraction volumique de nitrures d'éléments d'alliage à partir de la diffusion d'azote, et d'autre part de la prise en compte de la relaxation des contraintes en fonction de la profondeur au cours du traitement. Les lois d'évolution des contraintes résiduelles en fonction du temps de nitruration doivent alors être connues dans le cas de l'acier étudié. Le carbone n'est quant à lui jamais pris en compte en tant qu'élément diffusant, peu de données étant disponibles. Son influence est seulement considérée à partir de profils de concentration expérimentaux. Connaissant l'évolution du niveau de contraintes en fonction de la teneur en cémentite, un recalage des contraintes résiduelles calculées est possible. Enfin, seules les incompatibilités de déformations macroscopiques sont généralement prises en compte bien que des hétérogénéités de déformations volumiques trouvent également une origine à l'échelle microscopique (matériau polycristallin, polyphasés, gradients chimique et de microstructure).

Il est par ailleurs souhaitable de proposer des modèles en adéquation avec les méthodes d'analyse à disposition afin de pouvoir réaliser des comparaisons. Par exemple, dans le cas d'analyses de contraintes résiduelles par diffraction des rayons X à partir de la loi des  $\sin^2\Psi$ , il est déterminé les contraintes moyennes  $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$  dans la matrice ferritique (cf. §3.1.5). Les méthodes du trou ou de la flèche peuvent être utilisées pour déterminer les contraintes macroscopiques. Il peut également s'avérer intéressant de proposer ce type de simulation aux bureaux d'étude afin de développer des critères de tenue en service d'une pièce : quelle est alors l'échelle représentative de la problématique étudiée ? Pour toutes ces raisons, des modèles multi-échelles doivent être développés.

La première partie de ce chapitre présente la modélisation de la diffusion et précipitation à partir de la loi générale de la diffusion et de calculs thermodynamiques *Thermo-Calc*. La deuxième partie est consacrée au modèle micromécanique de transition d'échelle et à la définition du chargement mécanique. La méthode proposée pour la détermination de ce chargement est présentée dans la troisième partie. Enfin, la quatrième et dernière partie, s'attache à présenter les résultats de la simulation et à discuter des phénomènes physiques liés aux observations expérimentales.

## 4.1 Diffusion et précipitation

### 4.1.1 Loi générale de la diffusion

La diffusion des atomes d'azote est décrite à partir de la première loi de Fick. Elle exprime la proportionnalité du flux d'atomes  $J_{X_i}^\Phi$  et du gradient de concentration  $C_{X_i}$  par l'intermédiaire d'un coefficient de diffusion  $D$  [AJ66, PHI00, PE92] :

$$J_{X_i}^\Phi = -D \cdot \frac{dC_{X_i}^\Phi}{dz} \quad (4.2)$$

Les recherches bibliographiques (cf. §2.7) ont également montré qu'une des principales difficultés réside dans la détermination du coefficient de diffusion qui évolue en fonction de l'enrichissement en azote. Ceci est d'autant plus vrai avec la diffusion au sein des couches de nitrures de fer  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N et  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N de la couche de combinaison. Certains auteurs ont alors défini un coefficient de diffusion effectif qui est fonction du gradient de concentration au sein de chacune

de ces couches et dont la définition repose sur des méthodes analytiques et lois phénoménologiques. Cependant, ce type de relation devient inutile si l'expression généralisée de la loi de Fick, exprimant le flux d'atomes en fonction du potentiel chimique de l'élément diffusant, est employée.

Ainsi en l'absence de forces extérieures, tout système tend vers un état d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire vers son état d'enthalpie libre minimal. Le potentiel chimique de l'espèce  $X_i$  étant défini pour un volume élémentaire de la manière suivante :

$$\begin{cases} \mu_{X_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial C_{X_i}} \right)_T \\ \mu_{X_i} = \mu_{X_i}^o + RT \cdot \ln(a_{X_i}) \end{cases} \quad (4.3)$$

il est donc légitime d'exprimer le flux d'atomes  $J_{X_i}^\Phi$  dans la phase  $\Phi$  suivant la direction  $z$  non plus en fonction de la concentration  $C_{X_i}$ , mais en fonction du potentiel chimique  $\mu_{X_i}^\Phi$  de l'espèce diffusante  $X_i$  :

$$J_{X_i}^\Phi = -L_{X_i}^\Phi \cdot \frac{d\mu_{X_i}^\Phi}{dz} \quad (4.4)$$

avec  $L_{X_i}^\Phi$  le coefficient de mobilité tel que  $L_{X_i}^\Phi = n_{X_i}^\Phi \cdot m_{X_i}^\Phi$ ,  $n_{X_i}^\Phi$  le nombre d'atomes  $X_i$  par unité de volume et  $m_{X_i}^\Phi$  la mobilité de l'espèce  $X_i$ ,  $G$  l'enthalpie libre,  $\mu_{X_i}^o$  le potentiel chimique standard,  $a_{X_i}^\Phi = \gamma_{X_i}^\Phi \cdot C_{X_i}^\Phi$  l'activité de l'espèce  $X_i$  qui est le produit du coefficient d'activité  $\gamma_{X_i}^\Phi$  par la concentration  $C_{X_i}^\Phi$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

En recherchant une relation similaire à la loi de Fick dans le cas unidirectionnel, on peut écrire le flux de la manière suivante :

$$J_{X_i}^\Phi = -L_{X_i}^\Phi \cdot \frac{\partial \mu_{X_i}^\Phi}{\partial C_{X_i}^\Phi} \cdot \frac{\partial C_{X_i}^\Phi}{\partial z} \quad (4.5)$$

Aussi l'équation 4.3 permet d'écrire :

$$\frac{\partial \mu_{X_i}^\Phi}{\partial C_{X_i}^\Phi} = RT \cdot \frac{\partial \ln(a_{X_i}^\Phi)}{\partial C_{X_i}^\Phi} = RT \cdot \frac{\partial \ln(\gamma_{X_i}^\Phi \cdot C_{X_i}^\Phi)}{\partial C_{X_i}^\Phi} = \frac{RT}{C_{X_i}^\Phi} \cdot \left[ 1 + \frac{\partial \ln(\gamma_{X_i}^\Phi)}{\partial \ln(C_{X_i}^\Phi)} \right] \quad (4.6)$$

Par analogie avec la loi de Fick et identification entre les équations 4.5 et 4.6, le coefficient de diffusion  $D_{X_i}^\Phi$  est défini par l'équation de *Dehlinger* :

$$D_{X_i}^\Phi = \frac{L_{X_i}^\Phi \cdot RT}{C_{X_i}^\Phi} \cdot \left[ 1 + \frac{\partial \ln(\gamma_{X_i}^\Phi)}{\partial \ln(C_{X_i}^\Phi)} \right] \quad (4.7)$$

Dans le cas particulier de l'autodiffusion, le système est une solution idéale telle que :

$$\begin{cases} a_{X_i}^{\Phi \star} = \gamma_{X_i}^{\Phi \star} \cdot C_{X_i}^{\Phi \star} \approx C_{X_i}^{\Phi \star} \\ \frac{\partial \mu_{X_i}^{\Phi \star}}{\partial C_{X_i}^{\Phi \star}} = RT \cdot \frac{\partial \ln(a_{X_i}^{\Phi \star})}{\partial C_{X_i}^{\Phi \star}} = \frac{RT}{C_{X_i}^{\Phi \star}} \end{cases} \quad (4.8)$$

Dans ce cas, les mobilités des atomes du réseau et diffusants étant proche ( $m_{X_i}^\Phi \approx m_{X_i}^{\Phi \star}$ ), il s'en suit finalement que le coefficient de diffusion de l'espèce  $X_i$  s'exprime comme :

$$D_{X_i}^\Phi = D_{X_i}^{\Phi \star} \cdot \left[ 1 + \frac{\partial \ln(\gamma_{X_i}^\Phi)}{\partial \ln(C_{X_i}^\Phi)} \right] = D_{X_i}^{\Phi \star} \cdot \Gamma \quad (4.9)$$

avec  $D_{X_i}^\Phi$  le coefficient de diffusion intrinsèque et  $D_{X_i}^{\Phi \star}$  le coefficient d'autodiffusion de l'élément  $X_i$  dans la phase  $\Phi$ .  $\Gamma$  est le facteur thermodynamique. Le coefficient de diffusion dépend donc naturellement de la concentration en l'espèce diffusante au travers du facteur thermodynamique  $\Gamma$ . Il traduit l'activation de la diffusion en fonction de la stabilité thermodynamique de l'élément

considéré au sein du milieu étudié. Il permet entre autre d'expliquer un phénomène de diffusion chimique en l'absence d'un gradient de concentration.

Finalement, la loi de diffusion d'une espèce  $X_i$  dans une phase  $\Phi$  s'écrit sous la forme généralisée :

$$\frac{\partial C_{X_i}^\Phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{X_i}^{\Phi \star} \cdot \left[ 1 + \frac{\partial \ln(\gamma_{X_i}^\Phi)}{\partial \ln(C_{X_i}^\Phi)} \right] \cdot \frac{\partial C_{X_i}^\Phi}{\partial z} \right) \quad (4.10)$$

#### 4.1.2 Hypothèses et conditions de travail

Tout d'abord, une première approximation consiste à ne considérer que la couche de diffusion. En effet, cette étude a pour principal objectif la compréhension de la genèse des contraintes résiduelles au sein de la couche de diffusion. Par ailleurs, la couche de combinaison est généralement éliminée après nitruration. De plus, d'après les diagrammes d'équilibre fer-azote, le flux d'azote au sein de la couche de diffusion est fixé par l'interface avec la couche de combinaison riche en nitrures de fer. La composition et l'épaisseur de la couche de combinaison sont généralement adaptées afin d'assurer une profondeur de diffusion ainsi que des propriétés de nitruration suffisantes pour l'application visée. La croissance de ces deux couches peut être traitée séparément dans un premier temps en admettant une croissance quasi-instantanée de la couche de combinaison.

Le système étudié est simplifié à une diffusion d'atomes d'azote et de carbone au sein d'une matrice ferritique. La diffusion étant considérée dans le cas *unidirectionnel* et d'après l'équation de diffusion 4.10, les grandeurs utiles sont :

- les coefficients d'autodiffusion  $D_N^{\alpha-Fe \star}$  et  $D_C^{\alpha-Fe \star}$  dans la matrice ferritique, exprimés en  $cm^2 \cdot s^{-1}$  [FV54, GUI] :

$$\begin{cases} D_N^{\alpha-Fe \star} = 6,6 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-77900}{RT}\right) \\ D_C^{\alpha-Fe \star} = 0,579 \cdot \exp\left(\frac{-102927}{RT}\right) \end{cases} \quad (4.11)$$

- le facteur thermodynamique  $\Gamma$ . Pour cela, des calculs thermodynamiques sont réalisés avec le logiciel *Thermo-Calc* qui permet de déterminer la dérivé du logarithme de l'activité de l'élément  $X_i$  par rapport à sa concentration dans le système, soit  $\partial \ln(a_{X_i}^\Phi) / \partial C_{X_i}^\Phi$ . Il est alors nécessaire de modifier l'équation de diffusion 4.10 à l'aide de l'équation 4.6 comme suit :

$$\frac{\partial C_{X_i}^\Phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{X_i}^{\Phi \star} \cdot C_{X_i}^\Phi \cdot \frac{\partial \ln(a_{X_i}^\Phi)}{\partial C_{X_i}^\Phi} \cdot \frac{\partial C_{X_i}^\Phi}{\partial z} \right) \quad (4.12)$$

Seule la couche de diffusion étant considérée, une première condition aux limites consiste à prendre soit un flux d'azote constant (condition de *Neumann*), soit une concentration en azote constante (condition de *Dirichlet*) à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion notée *ccd*. Ces informations étant délicates et complexes à déterminer notamment dans le cas des aciers nitrurés du fait de la diffusion de l'azote mais aussi du carbone, les conditions aux limites de la couches de diffusion sont directement lues sur les profils de concentration expérimentaux. Une concentration constante en surface est ainsi utilisée. Dans le cas du carbone, la concentration peut varier en tout point au cours du traitement puisque non soumis à un régime forcée. La couche de combinaison n'étant pas considérée, une approximation consiste à fixer comme constante la concentration de carbone à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion. Comme pour l'azote, cette concentration est directement lue sur les profils de concentration expérimentaux.

Une deuxième condition aux limites découle de l'hypothèse d'un milieu semi-infini. La concentration en azote à une distance  $z$  infinie de la surface nitrurée est prise comme nulle. De la même

manière, la concentration en carbone est prise égale à la concentration du matériau à coeur. Les conditions aux limites (CL) se résument comme suit :

$$CL : \begin{cases} C_N^{ccd} = C_N^{ccd \text{ exp}} \\ C_C^{ccd} = C_C^{ccd \text{ exp}} \\ C_N^\infty = 0 \\ C_C^\infty = C_C^{coeur} \end{cases} \quad (4.13)$$

Afin de résoudre l'équation de diffusion dans le cas unidirectionnel et en régime non stationnaire, la méthode des différences finies est employée selon un schéma explicite [RBD98]. La diffusion de l'azote et du carbone est traitée simultanément à partir de l'équation de diffusion 4.12. Les éléments lourds sont supposés ne point diffuser.

Il est également important de déterminer la quantité d'éléments susceptible de diffuser, c'est-à-dire en d'autres termes de prendre en compte la précipitation au cours du traitement. Le logiciel *Thermo-Calc* est donc utilisé afin de déterminer les phases à l'équilibre en fonction de la fraction d'azote et de carbone. Ainsi la quantité d'éléments mobiles correspond à la concentration en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique, une partie du carbone et de l'azote étant piégé par la précipitation. L'inconvénient de cette méthode se trouve être l'hypothèse d'équilibre thermodynamique de *Thermo-Calc*. En outre, l'étude expérimentale montre qu'il s'agit d'une approximation du fait de la compétition entre les cinétiques de diffusion et de précipitation. Une solution serait par exemple d'utiliser le logiciel *Dictra* qui est relié à *Thermo-Calc* ou encore de développer des modèles de germination-croissance-coalescence sous diffusion, propres à la nitruration des aciers. Ces méthodes restent toutefois complexes et coûteuses à mettre en place du fait de la diffusion simultanée de deux éléments.

### 4.1.3 Diffusion et transition d'échelle

L'étude expérimentale a montré qu'une description macroscopique de la diffusion était suffisante afin de décrire les propriétés de nitruration bien que des aspects locaux soient non négligeables dans certains cas (diffusion aux joints de grains, cinétique de précipitation). En effet, sous l'effet des modifications thermo-chimiques au cours du traitement, les équilibres thermodynamiques locaux peuvent avoir une influence sur l'évolution des propriétés. C'est le cas lors de la précipitation de nitrures de fer en lieu et place de la cémentite aux joints de grains de l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion, avec pour conséquence une augmentation des déformations volumiques et une remise en compression de la surface. Ces modifications interviennent du fait de l'activation des joints de grains comme chemin de diffusion préférentiel suite à la consommation quasi-complète des éléments d'alliage.

De plus, la précipitation de secondes phases, telles que les nitrures d'éléments d'alliage, lors de la diffusion d'un élément réactif ne joue pas seulement une influence sur la fraction de cet élément susceptible de diffuser (définition des atomes mobiles et, inversement, immobiles). En effet, suivant que l'on se place à une échelle microscopique ou macroscopique, les flux de matières peuvent être vus différemment en fonction de l'arrangement spatial de la microstructure. Dans le premier cas, les atomes diffusants au sein d'une matrice voient une répartition de précipités ayant une morphologie, une taille ainsi qu'une concentration différente, et distincts les uns des autres dans l'espace. Dans le deuxième cas, aucune distinction géométrique des précipités n'est réalisée, tous étant schématiquement situés en un même et unique point du système.

L'échelle macroscopique correspond parfaitement à la simulation de la diffusion décrite ci-dessus où la précipitation est prise en compte par l'intermédiaire de calculs à l'équilibre thermodynamique. La précipitation est vue comme une phase représentée par sa nature, sa composition et fraction dans un système thermo-chimique.

Il est alors nécessaire de rendre compte à l'échelle macroscopique de la continuité du flux d'atomes diffusants qui dépend de la répartition spatiale ainsi que de la morphologie des particules à des échelles plus fines. Pour cela, un formalisme est inspiré de celui employé par les méthodes d'homogénéisation dans le cas de la mécanique des matériaux hétérogènes [DL00, MUR91]. Ainsi en supposant un milieu homogène unidirectionnel, et dans le cas d'une répartition homogène isotrope de précipités sphériques au sein d'une matrice ferritique siège de la diffusion, on obtient l'expression du coefficient de diffusion macroscopique  $\widehat{D}_{X_i}^{\alpha-Fe}$  de l'élément  $X_i$  suivant :

$$\widehat{D}_{X_i}^{\alpha-Fe} = \frac{2 \cdot y^{\alpha-Fe}}{3 - y^{\alpha-Fe}} \cdot D_{X_i}^{\alpha-Fe} \quad (4.14)$$

avec  $y^{\alpha-Fe}$  la fraction volumique de la matrice ferritique et  $D_{X_i}$  le coefficient de diffusion de l'élément  $X_i$  au sein de la matrice.

#### 4.1.4 Calcul des fractions volumiques

L'expression 4.14 ci-dessus fait intervenir la fraction volumique de la phase siège de la diffusion, représentée par la matrice ferritique dans notre cas. Un calcul de fraction volumique de phases est donc réalisé au cours de la diffusion. Cette étape conditionne également le calcul de la variation de volume accompagnant la précipitation (cf. §4.3).

Les fractions volumiques  $y^{\Phi_i}$  peuvent être définies de manière analogue aux fractions massiques  $\omega^{\Phi_i}$  de telle sorte que ;

$$y^{\Phi_i} = \frac{\omega^{\Phi_i} \cdot v^{\Phi_i}}{\sum_{i=1}^n \omega^{\Phi_i} \cdot v^{\Phi_i}} \quad (4.15)$$

avec  $v^{\Phi_i}$  le volume massique de la phase  $\Phi_i$  et  $n$  le nombre de phases.

Les volumes massiques nécessitent d'être calculés puisque les fractions massiques de chaque phase sont déterminées à partir des calculs *Thermo-Calc*. Le volume massique est défini comme suit :

$$v^{\Phi_i} = \frac{\mathcal{V}^*}{\mathcal{M}^*} = \frac{V_{el}^{\Phi_i} \cdot \mathcal{N}_a}{\sum_{j=1}^q N_{X_j}^{\Phi_i} \cdot M_{X_j}} \quad (4.16)$$

avec  $\mathcal{V}^*$  et  $\mathcal{M}^*$  les volumes et masses correspondant à une mole de la maille de la phase  $\Phi_i$ ,  $V_{el}^{\Phi_i}$  le volume élémentaire de la maille,  $\mathcal{N}_a = 6,022 \cdot 10^{23}$  le nombre d'Avogadro,  $M_{X_j}$  la masse molaire de l'élément  $X_j$ ,  $q$  le nombre d'éléments dans la phase  $\Phi_i$ ,  $N_{X_j}^{\Phi_i} = \Lambda_{X_j}^{\Phi_i} \cdot K_{X_j}^{\Phi_i}$  le coefficient stœchiométrique de l'élément  $X_j$  au sein de la maille de la phase  $\Phi_i$ ,  $K_{X_j}^{\Phi_i}$  le coefficient stœchiométrique de l'élément  $X_j$  dans la phase  $\Phi_i$  et  $\Lambda_{X_j}^{\Phi_i}$  un réel proche du nombre d'atomes  $X_j$  par maille.

En considérant une phase définie comme  $(X_1 \dots X_p)_{\mathcal{X}}(X_{p+1} \dots X_q)_{\mathcal{Y}}$ , de coefficients stœchiométriques globaux  $\mathcal{X}$  et  $\mathcal{Y}$  pour les éléments lourds et légers respectivement, on peut définir le coefficient stœchiométrique  $K_{X_j}^{\Phi_i}$  de l'élément  $X_j$  de la phase  $\Phi_i$  de la manière suivante :

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^p K_{X_j}^{\Phi_i} = \mathcal{X} \\ \sum_{j=p+1}^q K_{X_j}^{\Phi_i} = \mathcal{Y} \end{cases} \quad (4.17)$$

Les coefficients stœchiométriques par élément sont également déterminés à partir de la composition chimique d'une phase comme suit :

$$K_{X_j}^{\Phi_i} = \omega_{X_j}^{\Phi_i} \cdot \frac{M^{\Phi_i}}{M_{X_j}} \quad (4.18)$$

avec  $M^{\Phi_i}$  et  $M_{X_j}$  les masses molaires de la phase  $\Phi_i$  et de l'élément  $X_j$  respectivement,  $\omega_{X_j}^{\Phi_i}$  la fraction massique de l'élément  $X_j$  au sein de la phase  $\Phi_i$ .

Finalement, l'expression du volume massique de la phase  $\Phi_i$  devient :

$$v^{\Phi_i} = \frac{V_{el}^{\Phi_i} \cdot \mathcal{N}_a}{\sum_{j=1}^q \Lambda_{X_j}^{\Phi_i} \cdot \omega_{X_j}^{\Phi_i} \cdot \frac{\mathcal{X}}{\sum_{j=1}^p \frac{\omega_{X_j}^{\Phi_i}}{M_{X_j}}}} \quad (4.19)$$

Les paramètres de maille des phases sont donnés par les tableaux 2.1 et 2.4. Les coefficients  $\mathcal{M}$ ,  $\mathcal{Y}$  et  $\Lambda_{X_j}^{\Phi_i}$  utilisés sont récapitulés dans le tableau 4.1.

Phase	$\mathcal{M}$	$\mathcal{Y}$	$\Lambda_{X_j}^{\Phi_i}$					
			C	N	Fe	Cr	V	Mo
$\alpha$ -Fe	1	0	0	0	2	2	2	2
MN	1	1	4	4	4	4	4	4
$M_3C$	3	1	4	4	3,7	3,7	3,7	3,7
$M_7C_3$	7	3	3	3	4	4	4	4
$M_{23}C_6$	23	6	1	1	4	4	4	4
$Fe_{2-3}N$	3	1	0,25	0,25	0,75	0,75	0,75	0,75
$Fe_4N$	4	1	0	1	1	0	0	0

TAB. 4.1 – Coefficients stœchiométriques  $\mathcal{M}$ ,  $\mathcal{Y}$  et  $\Lambda_{X_j}^{\Phi_i}$  utilisés pour les calculs de volumes massiques. M = Fe, Cr, V, Mo.

Il est important de noter que les **calculs réalisés à la température  $T_{nit}$  de nitruration** tiennent compte à la fois des variations de paramètres de maille dues à la composition de chacune des phases mais aussi des dilatations de réseau cristallin en fonction de la température. L'évolution des paramètres de mailles des nitrures de fer en fonction de la teneur en azote est donnée par le tableau 2.6, tandis qu'un exemple de l'évolution du paramètre de maille de la ferrite en fonction des éléments d'alliage chrome, vanadium et molybdène est donné sur la figure 4.2. Les variations de paramètres de maille sont supposées linéaires avec la température et les coefficients de dilatation thermique ont été pris égaux à  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la matrice ferritique et les précipités respectivement [BT96].

#### 4.1.5 Bilan matière

La nitruration se définit par un enrichissement en atomes d'azote qui diffusent au sein d'une surface. Par ailleurs, l'azote entraîne également une réorganisation des atomes de carbone au cours du traitement. Il apparaît donc nécessaire de vérifier la loi de conservation de masse au cours de la diffusion. En faisant l'hypothèse que la diffusion des éléments lourds (Fe, Cr, V, Mo...) est négligeable devant celle des éléments interstitiels (N, C), la loi de conservation de masse doit être vérifiée par les éléments lourds non diffusants avant et après nitruration et pour chaque profondeur de diffusion  $z$ .

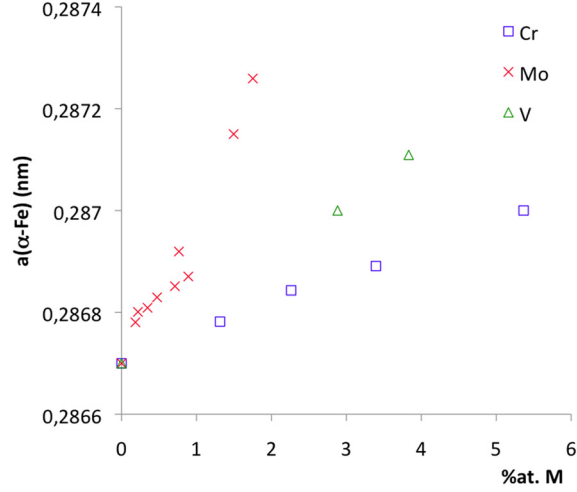


FIG. 4.2 – Évolution du paramètre de maille de la ferrite en fonction de la fraction atomique de chrome, vanadium et molybdène ( $M = \text{Cr}, \text{V}, \text{Mo}$ ) [KKN<sup>+</sup>03].

La masse totale  $m(t)$  du système à l'instant  $t$  est définie de manière générale en fonction de la masse d'éléments lourds ( $p$ ) et légers ( $q$ ) comme suit :

$$\begin{cases} m(t) = m(t)_{lourds} + m(t)_{légers} \\ m(t)_{lourds} = m(t) \cdot \sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t) \\ m(t)_{légers} = m(t) \cdot \sum_{j=p+1}^q \omega_{X_j}(t) \end{cases} \quad (4.20)$$

La loi de conservation de masse des éléments lourds entre  $t$  et  $t + dt$  donne simplement :

$$m(t + dt)_{lourds} = m(t)_{lourds} = m(t + dt) \cdot \sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t + dt) \quad (4.21)$$

La variation de masse  $\Delta m$  entre  $t$  et  $t + dt$  s'exprime alors comme :

$$\Delta m = m(t + dt) - m(t) = m(t) \cdot \left( \frac{\sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t)}{\sum_{j=1}^p \omega_{X_j}(t + dt)} - 1 \right) \quad (4.22)$$

La variation de masse est finalement prise en compte lors des calculs thermodynamiques avec *Thermo-Calc* en prenant le matériau à coeur comme état de référence.

## 4.2 Modélisation micro-mécanique

### 4.2.1 Généralités

Tout matériau peut être considéré comme hétérogène. Ces hétérogénéités se définissent en fonction de l'échelle d'observation comme : les dislocations, les phases secondaires, les joints de grains ... Ainsi bien que le comportement d'une phase ou d'un cristal soit bien connu physiquement, modéliser le comportement d'un matériau hétérogène dépendra de l'échelle des hétérogénéités considérées. Les méthodes de simulation employées visent ainsi à remplacer la réalité



micro-hétérogène complexe par un milieu fictif homogène, équivalent d'un point de vue mécanique. On parle de méthodes d'homogénéisation.

Les méthodes d'homogénéisation se décomposent suivant trois grandes étapes [FPZ91] :

- une étape de représentation, qui consiste à définir l'échelle d'étude (donc les hétérogénéités), décrire éventuellement la répartition spatiale de ces hétérogénéités et enfin définir le comportement mécanique de chacune d'entre elles ;
- une étape de localisation, qui décrit les relations entre champs locaux et grandeurs macroscopiques ;
- une étape d'homogénéisation, qui détermine le comportement effectif.

**Étape d'homogénéisation** : la réponse macroscopique sur un volume  $V$  est définie comme la moyenne du comportement mécanique de chaque hétérogénéité en tout point  $r$  :

$$\hat{\sigma}_{ij} = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij}(r) dV = \langle \sigma_{ij} \rangle \quad (4.23)$$

avec  $\hat{\sigma}_{ij}$  les contraintes macroscopiques,  $\sigma_{ij}$  les contraintes locales et  $V$  le volume du système.

**Étape de localisation** : elle consiste à déduire la réponse locale  $\epsilon(r)$  en tout point  $r$  décrivant le chargement imposé :

$$\epsilon_{ij}(r) = A_{ijkl}(r) \cdot \hat{\epsilon}_{kl} \quad (4.24)$$

avec  $\underline{\underline{A}}(r)$  le tenseur, d'ordre 4, de localisation des déformations.

**Étape de représentation** : cette étape consiste à définir le comportement de chacune des hétérogénéités considérées. Dans le cadre d'une surface nitrurée, le matériau peut être considéré comme étant composé de deux phases : la matrice ferritique, et les précipités représentant les hétérogénéités.

Un modèle à base d'inclusions est alors adopté pour la description du comportement mécanique. Ce type de modèle assimile l'état mécanique moyen d'une phase à celui d'une inclusion immergée dans un milieu infini homogène fictif, représentant au mieux le milieu environnant [FPZ91, MUR91, COR89]. La géométrie de l'inclusion est définie par l'ellipsoïde approchant la forme moyenne des phases considérées.

**Le modèle auto-cohérent** : de manière générale, le chargement réel d'un matériau peut être représenté par les problèmes de l'inclusion élastique et plastique présentés en annexe A.3 [BZ79, RSZ94, BFLB04]. Le comportement de chaque phase au sein d'un tel matériau hétérogène est ainsi décrit par les relations suivantes :

$$\underline{\underline{\epsilon}}^{prec} = \underline{\underline{\hat{\epsilon}}} + \underline{\underline{S}}^{Esh} (\underline{\underline{\epsilon}}^{l,prec} - \underline{\underline{\hat{\epsilon}}}) \quad (4.25)$$

$$\underline{\underline{\epsilon}}^{e,prec} = (\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{U}}) : \underline{\underline{\hat{\epsilon}}}^e + (\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{U}}) : (\underline{\underline{S}}^{Esh} - \underline{\underline{I}}) : (\underline{\underline{\epsilon}}^{l,prec} - \underline{\underline{\hat{\epsilon}}}) \quad (4.26)$$

avec  $\underline{\underline{S}}^{Esh}$  le tenseur d'Eshelby,  $\underline{\underline{\epsilon}}^{e,prec}$  et  $\underline{\underline{\epsilon}}^{l,prec}$  les déformations élastiques et libres de l'inclusion (ou précipité),  $\underline{\underline{\hat{\epsilon}}}^e$  et  $\underline{\underline{\hat{\epsilon}}}$  les déformations élastiques et libres macroscopiques,  $\underline{\underline{U}}$  le tenseur de polarisation,  $\underline{\underline{I}}$  le tenseur unité.

De l'équation 4.25, on tire :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{prec} = \underline{\underline{\hat{\sigma}}} + \underline{\underline{\hat{C}}} : (\underline{\underline{S}}^{Esh} - \underline{\underline{I}}) : \underline{\underline{\epsilon}}^{l,prec} = \underline{\underline{\hat{\sigma}}} + \underline{\underline{\hat{C}}} : (\underline{\underline{S}}^{Esh} - \underline{\underline{I}}) : (\underline{\underline{S}}^{Esh})^{-1} : (\underline{\underline{\epsilon}}^{prec} - \underline{\underline{\hat{\epsilon}}}) \quad (4.27)$$

Le modèle auto-cohérent consiste alors à appliquer soit l'expression 4.26, soit 4.27 à chaque phase présente au sein du matériau étudié, en réalisant parallèlement les opérations de moyenne adéquate, c'est-à-dire en tenant compte de la fraction volumique de chaque phase. Les propriétés homogénéisées recherchées sont représentées par le tenseur  $\underline{\underline{\hat{C}}}$ .

### 4.2.2 Modèle proposé

Cette section décrit les avancées du modèle de l'étude proposé initialement par Barrallier [BAR92]. Un modèle auto-cohérent à base d'inclusions dans une matrice élastoplastique est utilisé, c'est-à-dire un modèle à deux phases : matrice ferritique  $\alpha$ -Fe et précipités *prec*. La microstructure est représentée par des précipités sphériques au sein d'une matrice. Le matériau est défini comme un massif semi-infini, homogénéisé et isotrope, soumis à un état plan de contraintes résiduelles,  $\hat{\sigma}_{zz} = 0$  (figure 4.3). Le chargement mécanique provient de la variation de volume qui accompagne la précipitation lors de la nitruration.

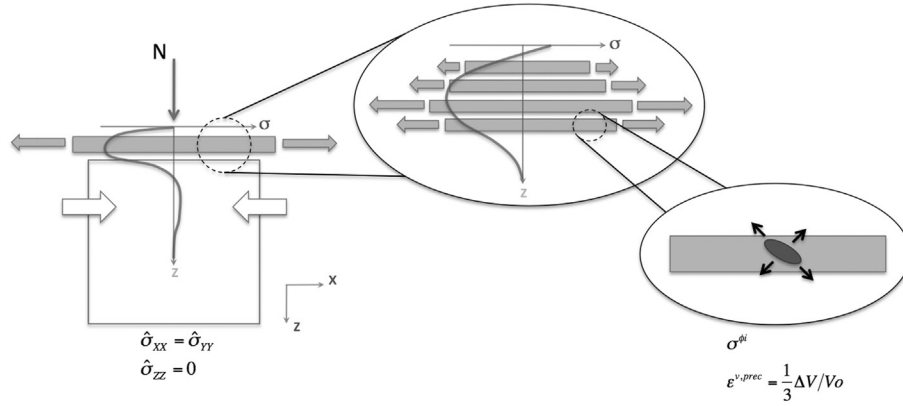


FIG. 4.3 – Schéma de la surface d'un massif semi-infini nitruré mettant en évidence les hétérogénéités du matériau soumis à un état plan de contraintes.

#### 4.2.2.1 Définition du champ de contraintes macroscopiques

Les équations d'équilibre ( $div(\hat{\sigma}) = 0$ ) et les conditions aux limites du système ainsi considéré définissent un état plan de contraintes équi-biaxiales :

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.28)$$

Les équations de compatibilité ( $\hat{\epsilon}_{ij,kl} - \hat{\epsilon}_{ik,jl} = \hat{\epsilon}_{lj,ki} - \hat{\epsilon}_{lk,ji}$ ) et les conditions aux limites du système ainsi considéré engendrent que les déformations totales ne sont fonction que de la profondeur  $z$  :

$$\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}(z) \quad (4.29)$$

L'équilibre de la pièce est automatiquement assuré dans le cas d'un massif semi-infini. En effet, dans ce cas, les équilibres des efforts normaux et des moments fléchissants sont nuls.

Les déformations totales macroscopiques sont reliées aux déformations macroscopiques élastiques  $\hat{\epsilon}^e$  et inélastiques  $\hat{\epsilon}^l$  de la manière suivante :

$$\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}^e + \hat{\epsilon}^l = \hat{\epsilon}^e + \hat{\epsilon}^p + \hat{\epsilon}^v \quad (4.30)$$

avec  $\hat{\epsilon}^p$  et  $\hat{\epsilon}^v$  le tenseur des déformations plastiques et volumiques respectivement.

A partir des expressions reliant les déformations  $\hat{\epsilon}$  aux contraintes  $\hat{\sigma}$  dans le cas de l'élasticité linéaire isotrope, de l'incompressibilité des déformations plastiques  $\hat{\epsilon}^p$  et de déformations volumiques  $\hat{\epsilon}^v$  supposées homogènes et isotropes **à chaque profondeur**  $z$  (ou sous-couche nitrurée) :

$$\begin{cases} \hat{\epsilon}_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \hat{\sigma}_{ij} - \frac{\nu}{E} \hat{\sigma}_{kk} \delta_{ij} \\ \hat{\epsilon}^p = \hat{\epsilon}_{xx}^p = \hat{\epsilon}_{yy}^p = -\frac{1}{2} \hat{\epsilon}_{zz}^p \\ \hat{\epsilon}^v = \hat{\epsilon}_{xx}^v = \hat{\epsilon}_{yy}^v = \hat{\epsilon}_{zz}^v = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \end{cases} \quad (4.31)$$

les expressions du champ de contraintes biaxiales ainsi que des déformations en fonction des déformations libres de contraintes macroscopiques  $\hat{\epsilon}^l$  sont déduites **à chaque profondeur**  $z$  (ou sous couche nitrurée) à partir comme suit :

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_{xx}(z) = \hat{\sigma}_{yy}(z) = -\frac{\hat{E}(z)}{1-\hat{\nu}(z)} \cdot \hat{\epsilon}^l_{xx}(z) = -\frac{\hat{E}(z)}{1-\hat{\nu}(z)} \cdot (\hat{\epsilon}^p(z) + \hat{\epsilon}^v(z)) \\ \hat{\epsilon}_{zz}(z) = -\frac{2\hat{\nu}(z)}{1-\hat{\nu}(z)} \cdot (\hat{\epsilon}^p(z) + \hat{\epsilon}^v(z)) - 2 \cdot \hat{\epsilon}^p(z) + \hat{\epsilon}^v(z) \end{cases} \quad (4.32)$$

avec respectivement  $\hat{E}$  et  $\hat{\nu}$  le module d'Young et le coefficient de Poisson homogénéisés,  $\delta$  le symbole de Kronecker.

#### 4.2.2.2 Définition du modèle micro-macro

La détermination des contraintes résiduelles repose sur la résolution des systèmes d'équations suivants :

- Équations macroscopiques : elles caractérisent le comportement du matériau homogénéisé à partir des déformations macroscopiques élastiques  $\hat{\underline{\epsilon}}^e$ , plastiques  $\hat{\underline{\epsilon}}^p$ , volumiques  $\hat{\underline{\epsilon}}^v$ .

$$\begin{cases} \hat{\underline{\epsilon}} &= \hat{\underline{\epsilon}}^e + \hat{\underline{\epsilon}}^l \\ \hat{\underline{\epsilon}}^l &= \hat{\underline{\epsilon}}^p + \hat{\underline{\epsilon}}^v \\ \hat{\underline{\sigma}} &= \hat{\underline{C}} : \hat{\underline{\epsilon}}^e \end{cases} \quad (4.33)$$

- Équations locales : elles définissent le comportement mécanique de chaque phase  $\Phi_i$  constituant le matériau.

$$\begin{cases} \underline{\epsilon}^{\Phi_i} &= \underline{\epsilon}^{e,\Phi_i} + \underline{\epsilon}^{l,\Phi_i} \\ \underline{\epsilon}^{l,\Phi_i} &= \underline{\epsilon}^{p,\Phi_i} + \underline{\epsilon}^{v,\Phi_i} \\ \underline{\sigma}^{\Phi_i} &= \underline{C}^{\Phi_i} : \underline{\epsilon}^{e,\Phi_i} \\ \underline{\sigma}^{\alpha-Fe} &= g(\underline{\epsilon}^{p,\alpha-Fe}) \end{cases} \quad (4.34)$$

- Équations de transition d'échelles : application du modèle auto-cohérent et de l'homogénéisation :

$$\begin{cases} \underline{\epsilon}^{e,\Phi_i} &= (\underline{I} + \underline{U}) : \hat{\underline{\epsilon}}^e + (\underline{I} + \underline{U}) : (\underline{S}^{Esh} - \underline{I}) : (\underline{\epsilon}^{l,\Phi_i} - \hat{\underline{\epsilon}}^l) \\ \hat{\underline{\sigma}} &= \sum y^{\Phi_i} \cdot \underline{\sigma}^{\Phi_i} \\ \hat{\underline{\epsilon}} &= \sum_i y^{\Phi_i} \cdot \underline{\epsilon}^{\Phi_i} \end{cases} \quad (4.35)$$

avec  $y^{\Phi_i}$  la fraction volumique de la phase  $\Phi_i$ ,  $g$  la loi de comportement de la ferrite.

Le modèle auto-cohérent permet de calculer les constantes d'élasticité du matériau homogénéisé à partir du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \frac{15\hat{E}(1-\hat{\nu})}{2(4-5\hat{\nu}) [2\mu^{\Phi_i}(1+\hat{\nu}) - \hat{E}] + 15\hat{E}(1-\hat{\nu})} \cdot y^{\Phi_i} = 1 \\ \sum_{i=1}^n \frac{3\hat{E}(1-\hat{\nu})}{(1+\hat{\nu}) [K^{\Phi_i}(1-2\hat{\nu}) - \hat{E}] + 3\hat{E}(1-\hat{\nu})} \cdot y^{\Phi_i} = 1 \end{cases} \quad (4.36)$$

avec  $\mu^{\Phi_i} = \frac{E^{\Phi_i}}{2(1+\nu^{\Phi_i})}$  et  $K^{\Phi_i} = \frac{E^{\Phi_i}}{(1-2\nu^{\Phi_i})}$ .

Le comportement mécanique de la matrice, respectivement des précipités, a été supposé élastoplastique, respectivement élastique. Les déformations plastiques des précipités sont supposées nulles, ainsi que les déformations volumiques de la ferrite :

$$\begin{cases} \underline{\epsilon}^{p,prec} = 0 \\ \underline{\epsilon}^{v,\alpha-Fe} = 0 \end{cases} \quad (4.37)$$

Afin de compléter la détermination des contraintes dans la ferrite, un calcul en plasticité à l'aide de la contrainte équivalente suivant von Mises est nécessaire :

$$\text{Si } \sigma_{\text{eq.VonMises}}^{\alpha-Fe} > \sigma_y^{\alpha-Fe}, \text{ alors : } \underline{\sigma}^{\alpha-Fe} = g(\underline{\epsilon}_p^{\alpha-Fe}) \quad (4.38)$$

avec  $\sigma_y^{\alpha-Fe}$  la limite d'élasticité de la matrice ferritique.

Enfin, la loi de comportement de la ferrite  $g$  est choisie de type :

$$\underline{\sigma}^{\alpha-Fe} = \sigma_{02} \cdot \left( \frac{\underline{\epsilon}^{p,\alpha-Fe}}{\epsilon_{02}} \right)^n \quad (4.39)$$

### 4.2.2.3 Développements apportés au modèle

Les principaux développements de ce modèle mécanique sont liés aux calculs des déformations volumiques et aux évolutions thermochimiques observés expérimentalement.

**Déformations volumiques** : les déformations volumiques étant identiques suivant les 3 axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , elles se définissent de la manière suivante :

$$\underline{\epsilon}^{v,\Phi_i} = \frac{1}{3} \cdot \left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{\Phi_i} \cdot \delta \quad (4.40)$$

avec  $\delta$  le symbole de Kronecker,  $\left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{\Phi_i}$  la variation de volume accompagnant la précipitation de la phase  $\Phi_i$ . Les **modifications apportées** au calcul de la variation de volume sont présentées dans le paragraphe §4.3 suivant. Elles consistent à adapter la définition du système mécanique aux calculs thermochimiques.

**Déformations thermiques** : l'influence de la température est prise en compte à l'aide du coefficient de dilatation thermique de chaque phase. Par ailleurs, l'influence des déformations thermiques est indirectement prise en compte lors des calculs thermodynamiques et du calcul des déformations volumiques puisqu'ils tiennent compte de l'influence du coefficient de dilatation thermique sur les paramètres de maille (cf. §4.1.4). De plus, le calcul de la variation de volume tient compte du volume de précipités avant et après nitruration.

De manière générale dans le cas d'un massif semi-infini, les déformation thermiques sont définies par :

$$\begin{cases} \hat{\underline{\epsilon}}^{th} = \Delta \hat{\underline{\alpha}} \cdot \Delta T \\ \hat{\underline{\epsilon}}^{th,\Phi_i} = \underline{\alpha}^{\Phi_i} \cdot \Delta T \end{cases} \quad (4.41)$$

avec  $\underline{\alpha}$  le tenseur de coefficient de dilatation thermique, et  $\Delta \hat{\underline{\alpha}} = \hat{\underline{\alpha}}(z) - \hat{\underline{\alpha}}^{coeur}$  où  $\hat{\underline{\alpha}}(z)$  et  $\hat{\underline{\alpha}}^{coeur}$  sont respectivement les coefficients de dilatation macroscopique à la profondeur  $z$  et du matériau non nitruré.

**Cinétique de transformation de phases** : l'étude expérimentale a mis en évidence la nécessité de connaître les évolutions thermochimiques lors de la nitruration afin de pouvoir expliquer les évolutions de propriétés mécaniques, notamment dans le cas des contraintes résiduelles. Ces évolutions thermochimiques se traduisent par l'évolution des déformations libres de contraintes au cours du traitement. Rappelons également que dans le modèle proposé ici, les cinétiques de diffusion et précipitation ne sont pas couplées avec l'état de contraintes.

On peut écrire le taux de déformation totale macroscopique  $\hat{\underline{\epsilon}}$  comme la dérivée de la moyenne des déformations locales sur le volume  $V$  :

$$\hat{\underline{\epsilon}} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{V} \right) \int_V \underline{\epsilon} dV + \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \left( \int_V \underline{\epsilon} dV \right) \quad (4.42)$$

Si on considère qu'à une profondeur donnée  $z$ , la nitruration se fait à volume constant, l'équation précédente se résume à :

$$\dot{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \left( \int_V \underline{\epsilon} dV \right) \quad (4.43)$$

La dérivation de l'équation 4.43 se fait selon une méthode basée sur le concept de frontières mobiles. Les déformations libres de contraintes ayant pour origine la précipitation au cours du traitement, le tenseur des déformations est discontinue aux frontières mobiles  $S$  représentées par les interfaces entre précipités et matrice [SBB91, CB00]. L'équation 4.43 devient ainsi :

$$\dot{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{V} \int_V \frac{d}{dt} (\underline{\epsilon}) dV - \frac{1}{V} \int_S [\underline{\epsilon}] \cdot \omega^{prec} \cdot n^{prec} dS \quad (4.44)$$

avec  $[\underline{\epsilon}] = \underline{\epsilon}^{\alpha-Fe} - \underline{\epsilon}^{prec}$  le saut de la déformation au travers de l'interface mobile  $S$ ,  $\omega$  la vitesse de la frontière mobile  $S$  au point de la normale  $n$  (figure 4.4).

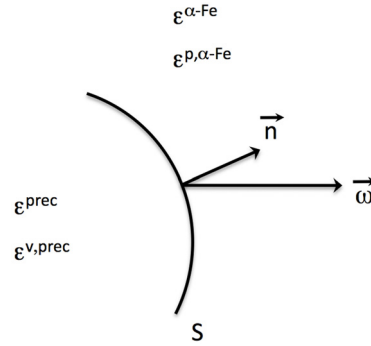


FIG. 4.4 – Interface mobile  $S$  entre les précipités et la matrice ferritique.

Si on considère que l'élasticité est homogène, le premier terme du membre de droite de l'expression 4.44 permet de retrouver le taux de la moyenne des déformations élastiques locales :

$$\dot{\underline{\epsilon}}^e = \frac{1}{V} \int_V \frac{d}{dt} (\underline{\epsilon}^e) dV \quad (4.45)$$

Par identification avec la décomposition des déformations inélastiques locales, le taux de la moyenne des déformations inélastiques  $\dot{\underline{\epsilon}}^l$  se décompose comme suit :

$$\dot{\underline{\epsilon}}^l = \frac{1}{V} \int_V \frac{d}{dt} (\underline{\epsilon}^p + \underline{\epsilon}^{tp}) dV - \frac{1}{V} \int_S [\underline{\epsilon}^{tp}] \cdot \omega^{prec} \cdot n^{prec} dS \quad (4.46)$$

avec  $\underline{\epsilon}^{tp} = -\underline{\epsilon}^v$  la déformation de transformation de phase, égale aux déformations volumiques dans notre cas.

En supposant une croissance instantanée des précipités, et la variation de volume de la matrice ferritique étant par hypothèse nulle, il vient :

$$\dot{\underline{\epsilon}}^l = \frac{1}{V} \int_V \frac{d}{dt} (\underline{\epsilon}^p) dV + \frac{1}{V} \int_S \underline{\epsilon}^v \cdot \omega^{prec} \cdot n^{prec} dS \quad (4.47)$$

Soit :

$$\dot{\underline{\epsilon}}^l = \frac{1}{V} \int_V \frac{d}{dt} (\underline{\epsilon}^p) dV + \frac{1}{V} \int_V \underline{\epsilon}^v \cdot \omega^{prec} \cdot n^{prec} \delta S dV \quad (4.48)$$

Par ailleurs, le taux de fraction volumique moyenne  $\dot{y}^{prec}$  lié à l'apparition des précipités est défini par [CBS98] :

$$\dot{y}^{prec} = \frac{1}{V} \int_V \omega^{prec} \cdot n^{prec} \delta S dV \quad (4.49)$$

En introduisant une déformation de transformation de phase moyenne, ou une déformation volumique de précipités moyenne  $\underline{\epsilon}^{v,prec}$ , l'expression 4.48 s'écrit :

$$\dot{\underline{\epsilon}}^l = \frac{1}{V} \int_V \frac{d}{dt} (\underline{\epsilon}^p) dV + \dot{y}^{prec} \cdot \underline{\epsilon}^{v,prec} \quad (4.50)$$

Puisque les déformations plastiques des précipités sont nulles, on a :

$$\dot{\underline{\epsilon}}^l = \frac{y^{\alpha-Fe}}{V^{\alpha-Fe}} \int_{V^{\alpha-Fe}} \frac{d}{dt} (\underline{\epsilon}^p) dV + \dot{y}^{prec} \cdot \underline{\epsilon}^{v,prec} \quad (4.51)$$

Finalement, le taux de déformations inélastiques macroscopiques s'exprime comme :

$$\dot{\underline{\epsilon}}^l = (1 - y^{prec}) \cdot \dot{\underline{\epsilon}}^{p,\alpha-Fe} + \dot{y}^{prec} \cdot \underline{\epsilon}^{v,prec} \quad (4.52)$$

### 4.3 Calcul de la variation de volume

Dans le cas des alliages à base de carbone, la cémentite précipite puis est même dissoute au cours de la nitruration. Il est donc nécessaire de distinguer la précipitation de la dissolution. Le matériau initial, ou à coeur, se caractérise également par une précipitation. Elle doit être prise en compte afin tenir compte du volume initial occupé par cette précipitation. Par ailleurs, l'azote présente une affinité forte avec les éléments d'alliage. Ainsi à l'instar du bilan matière en éléments lourds nécessaire à la diffusion, un bilan matière peut être réalisé en faisant l'approximation d'une consommation complète des éléments d'alliage lors de la précipitation, notamment au sein des nitrures. Le bilan matière se résume alors à la loi de conservation de masse des atomes de fer qui se trouvent au sein des précipités avant et après nitruration :

1. si la masse d'atomes de fer au sein des précipités après nitruration est supérieure à celle avant nitruration, il y a précipitation et il vient :

$$\text{si } m_{Fe}^{prec}(t+dt) > m_{Fe}^{prec}(t), \text{ alors : } \left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{prec} (t) = \frac{V^{prec}(t+dt)}{V^{prec}(t) + V^{\alpha-Fe \rightarrow prec}} - 1 \quad (4.53)$$

avec  $V^{\Phi_i}$  le volume de la phase  $\Phi_i$  et  $V^{\Phi_1 \rightarrow \Phi_2}$  le volume équivalent de la phase  $\Phi_1$  ayant participé à la précipitation de la phase  $\Phi_2$  entre  $t$  et  $t+dt$ .

2. inversement, si la masse d'atomes de fer au sein des précipités après nitruration est inférieure à celle avant nitruration, il y a dissolution et on a :

$$\text{si } m_{Fe}^{prec}(t+dt) < m_{Fe}^{prec}(t), \text{ alors : } \left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{prec} (t) = \frac{V^{prec}(t+dt) + V^{prec \rightarrow \alpha-Fe}}{V^{prec}(t)} - 1 \quad (4.54)$$

Le calcul de la variation de volume ci-dessus qui consiste à comparer le volume total de précipités avant et après nitruration entre  $t$  et  $t+dt$ , impose un modèle simplifié à deux phases, la matrice ferritique et une phase « précipité » notée *prec*. La figure 4.5 schématise le cas 1 lorsque de la ferrite participe à la précipitation.

Le volume équivalent  $V^{\Phi_1 \rightarrow \Phi_2}$  se détermine par la différence de volume de ferrite avant et après nitruration. Par exemple, dans le cas n°1, on a :

$$V^{Fe \rightarrow prec} = V^{\alpha-Fe}(t) - V^{\alpha-Fe}(t+dt) \quad (4.55)$$

Le schéma de la figure 4.5 illustre très simplement le système à deux phases ferrite/précipités du modèle, ainsi que le calcul de la variation de volume du cas 1 ci-dessus en fonction de la part d'atomes de fer qui entre en compte dans le processus de précipitation. Ce schéma est très intéressant puisqu'il permet de mettre en évidence le paradoxe suivant (ou l'incompatibilité) entre les aspects métallurgiques et mécaniques :

- l'hypothèse mécanique, qui consiste à ne considérer aucune variation de volume de la matrice (eq. 4.56), est respectée du point de vue métallurgique en tenant compte des atomes de fer qui précipitent :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{\alpha-Fe} = \frac{V^{\alpha-Fe}(t+dt)}{V^{\alpha-Fe}(t)} - 1 = 0 \quad (4.56)$$

- cette hypothèse impose également que les volumes de ferrite avant et après nitruration soient inchangés. Outre que cela soit difficilement imaginable physiquement dans le cas de la nitruration, le volume équivalent  $V^{\alpha-Fe \rightarrow prec}$  devient nul. Ceci impose inévitablement une surestimation de la variation de volume des précipités. Les expressions 4.53 et 4.54 sont alors équivalentes et on retrouve l'expression classique de la variation de volume d'une phase, en l'occurrence les précipités :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{prec} = \frac{V^{prec}(t+dt)}{V^{prec}(t)} - 1 \quad (4.57)$$

Ce calcul de variation de volume **ne peut donc être appliqué tel quel** à partir de la construction et des hypothèses du modèle mécanique, sans risque de perdre des informations sur le chargement volumique de la surface. En d'autres termes, du fait de la consommation d'un volume de matrice ferritique, même faible, les précipités peuvent occuper un volume plus importante. Il en résulte une diminution de la dilatation imposé lors de la précipitation.

Aussi la figure 4.5 montre que, d'un point de vue thermodynamique, la variation de volume suite à la précipitation correspond finalement, après simplification, à la variation du volume  $V(t)$  du système initial, c'est-à-dire à la variation de volume macroscopique. Cependant, le modèle mécanique définit un système dont le chargement découle de la variation de volume des précipités au sein d'une matrice dont la variation de volume est nulle, ou encore de la genèse de **déformations libres de contraintes**. La variation de volume ne s'applique donc, dans ce cas, qu'au volume initial  $V^{prec}(t)$  des précipités. Afin d'assurer une compatibilité ou une équivalence entre les calculs thermodynamiques et mécaniques, une approximation consiste alors, du point de vue mécanique, à prendre en compte la variation de volume des précipités de la manière suivante :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{prec}^{meca.} = \frac{V^{prec}(t)}{V(t)} \cdot \left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{prec}^{thermo.} = \frac{V^{prec}(t)}{V(t)} \cdot \left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{prec} \quad (4.58)$$

Les volumes n'étant pas directement calculés, les expressions précédentes doivent faire apparaître les fractions volumiques de phase  $y^{\Phi_i}(t)$  définies par le rapport entre le volume de la phase  $\Phi_i$  et le volume totale  $V(t)$  :

$$V^{\Phi_i}(t) = y^{\Phi_i}(t) \cdot V(t) \quad (4.59)$$

A partir de l'expression 4.56, le volume total et la fraction volumique de ferrite avant et après nitruration sont reliés de la manière suivante :

$$\frac{V(t+dt)}{V(t)} = \frac{y^{\alpha-Fe}(t)}{y^{\alpha-Fe}(t+dt)} \quad (4.60)$$

En injectant les équations 4.57, 4.59 et 4.60 dans l'expression 4.58, la variation de volume accompagnant la précipitation s'exprime de la manière suivante :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{prec}^{meca.} = y^{prec}(t) \cdot \left( \frac{y^{prec}(t+dt)}{y^{prec}(t)} \cdot \frac{y^{\alpha-Fe}(t)}{y^{\alpha-Fe}(t+dt)} - 1 \right) \quad (4.61)$$

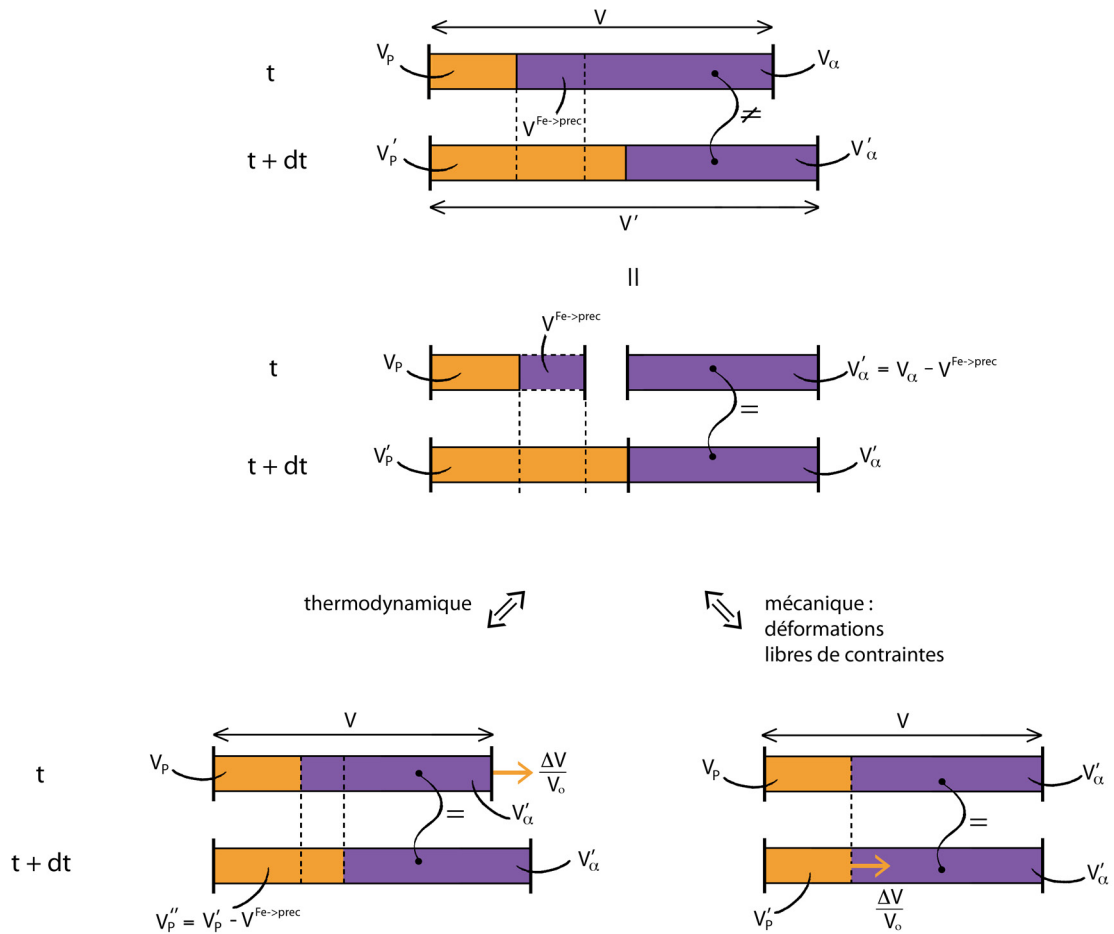


FIG. 4.5 – Schéma du calcul de la variation de volume accompagnant la précipitation, en considérant la participation de la matrice ferritique. Comparaison entre les points de vue thermodynamique et mécanique.  $V_\alpha$  correspond au volume de ferrite et  $V_p$  au volume de précipités.

Rappelons qu'au travers des calculs thermodynamiques précédents, les grandeurs volumiques tiennent compte des effets de dilatation thermique ainsi que des déformations de réseaux cristallins en fonction de la composition chimique de chaque phase. Ces calculs sont également valables pour le matériau à coeur.

Il est important de noter que le modèle proposer ici ne peut *s'appliquer qu'aux aciers* ou matériaux nitrurés caractérisés par une fraction volumique initiale de précipités. Dans le cas contraire, la variation de volume tend vers l'infini et ne peut être exploitée.

#### 4.4 Étude de la genèse des contraintes résiduelles

La modélisation se place dans le cas de l'étude de la couche de diffusion d'aciers nitrurés. Afin de se concentrer sur le développement des contraintes résiduelles au sein de la couche de diffusion, les conditions aux limites de cette couche sont directement tirées des profils de concentration obtenus expérimentalement. Le but est de développer et utiliser un outil permettant de comprendre la genèse des contraintes résiduelles. La nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C est prise comme référence afin de limiter le nombre d'éléments alliage et ainsi aider à la convergence des calculs thermodynamiques.



### 4.4.1 Implémentation numérique du modèle

La modélisation du traitement de nitruration est développée sous plusieurs langages afin de faciliter la communication entre les divers modules de calculs. Le modèle est exécuté de manière générale sur un serveur de type Intel Xeon 5355 CPU 2.66 GHz disposant de 16 Go de Ram et d'un système d'exploitation Linux Suse 9 64 bits.

La version *R* de *Thermo-Calc* est utilisée ainsi que la base générale de données thermodynamiques SSOL2. Une nouveauté apportée au modèle par rapport à celui de Barrallier est une interface avec l'API de *Thermo-Calc* (TC-API). Elle consiste à utiliser une librairie écrite en langage C donnant accès à toutes les commandes de *Thermo-Calc Classic*. Elle permet de réaliser des calculs thermodynamiques au sein de tout programme utilisateur.

Le module de diffusion/précipitation a donc été réécrit en langage C. Afin d'augmenter les vitesses de calculs en boucle comme dans notre cas, il est conseillé de rassembler tous les appels à *Thermo-Calc* au sein du programme principal. Cette interface permet entre autre d'éviter la création au préalable d'une base de données propre à chaque matériau étudié. Elle offre donc une plus grande maniabilité des grandeurs thermodynamiques (diminution des données à stocker) ainsi qu'une meilleure convergence des calculs thermodynamiques. En effet, jusqu'à la version *R* de *Thermo-Calc*, la minimisation globale des énergies de Gibbs se désactivait obligatoirement lors de l'utilisation des fonctions *Step* et *Map* du module *Poly*.

L'étape de détermination de la variation de volume découle simplement du module précédent. Il est également écrit en langage C. En fonction des incréments de temps choisis, la variation de volume ainsi que la fraction volumique de précipités pour chaque profondeur de la couche nitrurée sont sauvegardées au sein de fichiers ASCII.

Le module de calculs mécaniques pour la détermination des contraintes résiduelles a été développé initialement en langage ADA95. Une simple lecture des fichiers précédents est réalisée. Les contraintes résiduelles macroscopiques, de la matrice ferritique et des précipités, le module d'Young et le coefficient de Poisson homogénéisés ainsi que les déformations équivalentes suivant la profondeur sont finalement sauvegardés au sein de fichiers ASCII.

Les différentes étapes correspondant à l'enchaînement du modèle sont schématisées sur la figure 4.6.

### 4.4.2 La diffusion d'azote et de carbone

#### 4.4.2.1 La diffusion d'azote

Le traitement thermochimique étant réalisé par définition un régime forcé (flux ou concentration constante en azote à la surface gaz/solide), la diffusion de l'azote est dans un premier temps vérifiée en ne considérant aucune diffusion des atomes de carbone. Les alliages à base de carbone faisant intervenir une transformation des carbures en nitrures lors de la diffusion d'azote, les calculs sont simplifiés en considérant l'équilibre thermodynamique déterminé par *Thermo-Calc*. Ceci revient à décrire un modèle de diffusion interne où le produit de solubilité des différentes phases qui précipitent est infiniment faible [LJ75].

Ainsi dès que la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est dépassée, il y a précipitation de nitrures d'éléments d'alliage. Nous avons donc entre  $t$  et  $t + dt$  :

$$\begin{aligned} w_N^{diff}(t) &= w_N^{\alpha-Fe}(t) \\ \text{Précipitation si } w_N^{diff}(t + dt) &> w_N^{diff}(t) \\ \Rightarrow w_N^{tot}(t + dt) &= w_N^{tot}(t) + \left( w_N^{diff}(t + dt) - w_N^{diff}(t) \right) \end{aligned} \quad (4.62)$$

avec  $w_N^{diff}(t)$  et  $w_N^{\alpha-Fe}(t)$  les fractions massiques d'azote qui diffusent et en solution solide dans la matrice ferritique à  $t$  respectivement,  $w_N^{tot}(t + dt)$  la fraction massique d'azote totale à  $t + dt$ .

Si  $0 < w_N^{diff}(t + dt) < w_N^{\alpha-Fe}(t)$ , alors on considère une dissolution de certaines phases :

$$\begin{aligned} & \text{Dissolution si } 0 < w_N^{diff}(t + dt) < w_N^{diff}(t) \\ \Rightarrow w_N^{tot}(t + dt) &= w_N^{tot}(t) + \left( w_N^{diff}(t + dt) - w_N^{diff}(t) \right) \end{aligned} \quad (4.63)$$

A chaque pas de temps, un calcul thermodynamique Thermo-Calc est réalisé à partir des concentrations totales en azote et carbone afin de déterminer les nouvelles phases en équilibre ainsi que les paramètres thermodynamiques utiles à l'expression 4.12 de l'équation de la diffusion.

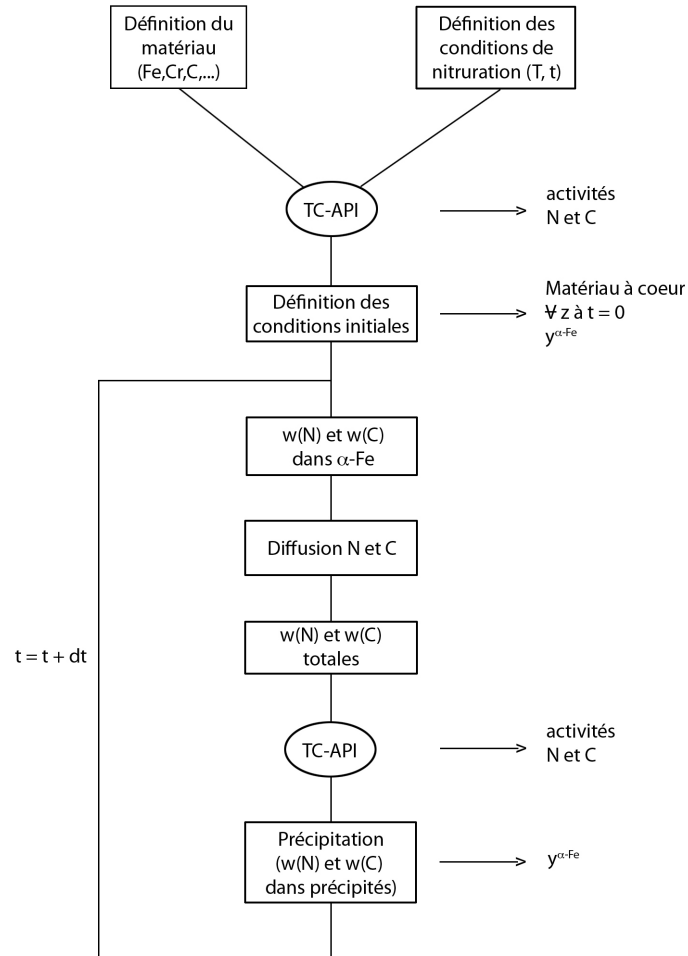


FIG. 4.6 – Enchaînement des différentes étapes de calculs du modèle de nitruration.

La figure 4.7 donne la comparaison entre la diffusion expérimentale et modélisée dans le cas d'une nitruration de 10 h à 550 °C. Une bonne évolution de la concentration en azote est obtenue jusqu'à la profondeur du front de diffusion. L'hypothèse d'une concentration constante comme condition aux limites, fixée par l'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion, est ainsi correcte. La couche de diffusion dépend donc de la formation de la couche de combinaison et peut être traitée indépendamment dans le cas de l'azote.

Le front de diffusion modélisé se caractérise cependant par une chute brutale de la concentration jusqu'au niveau à coeur. Ceci est attribué aux calculs de précipitation à l'équilibre thermodynamique. La concentration en azote ne peut augmenter à la profondeur  $z + dz$  que lorsque la totalité des atomes de chrome à la profondeur  $z$  est consommée. Les calculs thermodynamiques donnant l'évolution de la composition en chrome de chaque phase en fonction de la teneur en

azote sont donnés par la figure 4.8. Ils indiquent dans ce cas une concentration limite d'environ 0,8%*m.* d'azote. La diffusion de l'azote, au front de diffusion, se déroule donc hors équilibre thermodynamique (hypothèse de calcul Thermo-Calc). Par conséquent, des forces de transport doivent participer à augmenter le pouvoir diffusant des atomes d'azote en fin de couche nitrurée.

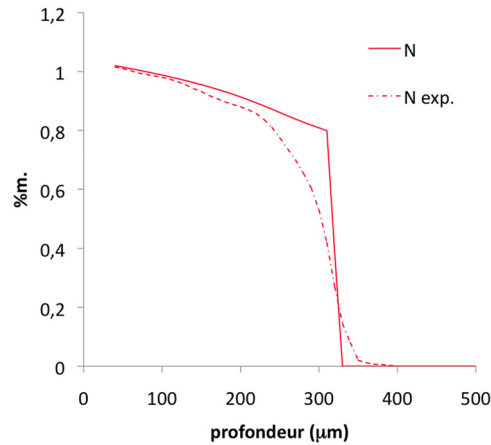


FIG. 4.7 – Comparaison entre les gradients de concentration en azote expérimental et modélisé dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C.

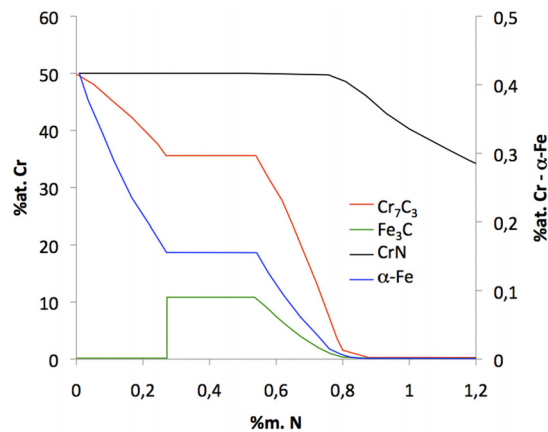


FIG. 4.8 – Évolution de la fraction atomique de chrome au sein des différentes phases présentes en fonction de la fraction massique d'azote dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C. Calculs *Thermo-Calc*.

#### 4.4.2.2 La diffusion du carbone

Les résultats de la diffusion des atomes de carbone sont présentés sur la figure 4.9. Cette diffusion est traitée de manière analogue à celle de l'azote (équations 4.62 et 4.63). Les résultats ainsi obtenus sont très intéressants puisque la diffusion du carbone tend vers les résultats expérimentaux malgré l'écart d'un point de vue quantitatif et l'écart entre les profondeurs de diffusion. La décarburation en proche surface est présente ainsi que l'enrichissement au voisinage du front de diffusion. Les flux de matière semblent cependant sous estimés puisque l'appauvrissement en surface est plus faible que dans la caractérisation expérimentale. Cette remarque est également valable en fin de couche de diffusion où la diffusion des atomes de carbone en direction du matériau à coeur est plus faible dans le cas de la modélisation. Il en résulte un enrichissement

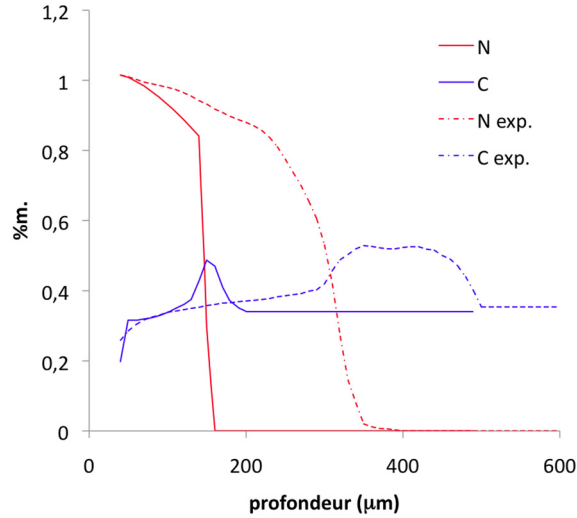


FIG. 4.9 – Comparaison entre les gradients de concentration expérimental et modélisé d'azote et de carbone dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C.

en carbone trop important au front de diffusion au cours de la simulation. Par conséquent, la convergence des résultats diminue considérablement puisque un nouveau domaine de stabilité thermodynamique est atteint au delà de 0,6 %m. de carbone, ce qui réduit la profondeur de diffusion atteinte. De la même manière que pour l'azote, on peut faire l'hypothèse de forces d'activation des phénomènes de transport non prises en compte dans le modèle du fait de calculs à l'équilibre thermodynamique.

De plus, la diffusion modélisée du carbone à la profondeur du front de diffusion est importante et se caractérise par un fort enrichissement. Du fait de l'important gradient d'azote de cette zone, la diffusion du carbone est activée par celle de l'azote.

Malheureusement, aucun modèle issu de la littérature n'existe dans le cas de la diffusion du carbone. Ces systèmes thermochimiques sont en effet simplifiés à l'unique diffusion des atomes d'azote.

#### 4.4.2.3 La thermodynamique des processus irréversibles (TPI)

Les résultats indiquent une activation de la diffusion d'azote et de carbone au niveau du front de diffusion ainsi qu'en proche surface. Afin de déterminer les forces qui engendrent ces transports de matière, il est nécessaire d'avoir recours à la « Thermodynamique des Processus Irréversibles » (TPI).

Lorsque deux ou plusieurs éléments sont susceptibles de diffuser, la TPI montre que le flux  $\vec{J}_i$  d'une espèce diffusante  $i$  est fonction des forces  $\vec{X}_k$  qui l'engendrent [AJ66] :

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} \cdot \vec{X}_k \quad (4.64)$$

avec  $L_{ik}$  les coefficients phénoménologiques. Les coefficients diagonaux  $L_{ii}$  de la matrice des coefficients  $L_{ik}$  sont directement liés aux coefficients de diffusion intervenant dans la loi de Fick ou encore aux effets directs. Les termes non-diagonaux correspondent aux effets dits « croisés », c'est-à-dire qui caractérisent le couplage entre les différentes forces  $\vec{X}_k$ . Si les flux et/ou forces

sont dépendants, les coefficients  $L_{ik}$  doivent vérifier les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{pour les flux : } & \sum_{k=1}^n L_{ik} = 0 \quad i=1, \dots, n \\ \text{pour les forces : } & \sum_{i=1}^n L_{ik} = 0 \quad k=1, \dots, n \end{aligned} \quad (4.65)$$

avec  $n$  le nombre d'espèces diffusantes.

Dans le cas de la nitruration, et en considérant que la force responsable de la diffusion se définit principalement par le gradient de composition chimique  $\mu_k$ , on a :

$$\vec{X}_k = -\vec{\text{grad}} \left( \frac{\mu_k}{T} \right) \quad (4.66)$$

En supposant que la concentration en lacunes est proche de l'équilibre, soit  $\mu_{lacune} \approx 0$ , le flux de chaque élément en solution solide d'insertion se définit dans le cas unidirectionnel de la manière suivante :

$$\begin{cases} J_N = -\frac{L_{11}}{T} \cdot \frac{d\mu_N}{dz} - \frac{L_{12}}{T} \cdot \frac{d\mu_C}{dz} \\ J_C = -\frac{L_{21}}{T} \cdot \frac{d\mu_N}{dz} - \frac{L_{22}}{T} \cdot \frac{d\mu_C}{dz} \end{cases} \quad (4.67)$$

avec  $T$  la température,  $z$  la profondeur,  $\mu_N$  et  $\mu_C$  les potentiels chimiques d'azote et de carbone.

La difficulté réside alors dans la détermination des coefficients phénoménologiques puisque l'azote et le carbone sont deux éléments interstitiels dont la diffusion est semblable. Il apparaît donc compliqué de simplifier le problème comme dans le cas des solutions solides dans les ternaires avec deux atomes en insertion et en substitution qui diffusent.

Dans un premier temps, précisons les effets directs, c'est-à-dire la diffusion conventionnelle d'un élément engendrée par son propre gradient de composition (termes diagonaux de la matrice des coefficients  $L_{ik}$ ).

Le gradient de potentiel chimique de l'azote en fonction de la profondeur est fonction de la teneur en azote. Celle-ci diminue avec la profondeur. Le gradient de potentiel chimique engendre ainsi un flux dirigé vers le matériau à coeur (figure 4.10). Dans le cas du carbone, un raisonnement similaire abouti à la même conclusion.

Par ailleurs, si la concentration en azote dépasse une certaine valeur (environ pour 0,8%<sub>m</sub> N), il y a une diminution légère du potentiel chimique de carbone et un nouveau flux apparaît en proche surface qui s'oppose au précédent, dirigé donc vers la surface de nitruration (figure 4.10).

La comparaison des profils expérimentaux et modélisés des figures 4.9 et 4.12 permet d'apporter quelques éléments de réponse, tout du moins d'un point de vue qualitatif.

Tout d'abord, la diffusion des atomes de carbone est importante au voisinage du front de diffusion d'azote. Le gradient de potentiel chimique de l'azote augmentant avec la profondeur, le flux croisé d'azote doit intervenir dans la diffusion du carbone.

Comme il a été précisé dans la partie expérimentale, le flux d'azote en surface semble augmenter entre 50 et 100 h de nitruration du fait de la transformation complète des carbures en nitrures. Ainsi localement, et plus précisément aux joints de grains du fait de la consommation complète des éléments d'alliage et des chemins de diffusion préférentiels, un gradient d'azote se crée qui entraîne alors un flux de carbone vers le matériau à coeur. Un effet d'échelle sur la diffusion est ainsi caractérisé par des flux à l'échelle microscopique au niveau des joints de grains. Une diffusion de carbone peut avoir lieu même si à l'échelle macroscopique la diffusion du carbone semble nulle. En effet, la figure 4.11 montre que le gradient de potentiel chimique de carbone devient nulle en fonction de l'augmentation de la teneur en azote et d'autant plus qu'une diffusion de carbone a eu lieu.

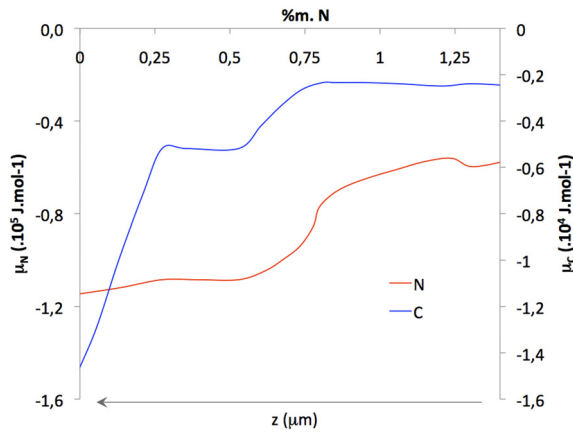


FIG. 4.10 – Profils des potentiels chimiques d'azote et carbone en fonction de la teneur en azote dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C. Calculs *Thermo-Calc* avec une pression de  $10^5$  Pa, une température de  $550$  °C et un nombre de mole totale égal à 1.

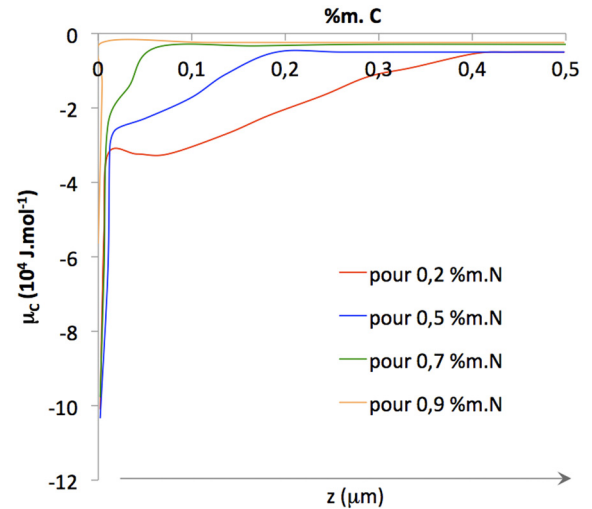


FIG. 4.11 – Profils des potentiels chimiques de carbone en fonction de la teneur en carbone dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C. Calculs *Thermo-Calc* avec une pression de  $10^5$  Pa, une température de  $550$  °C et un nombre de mole totale égal à 1.

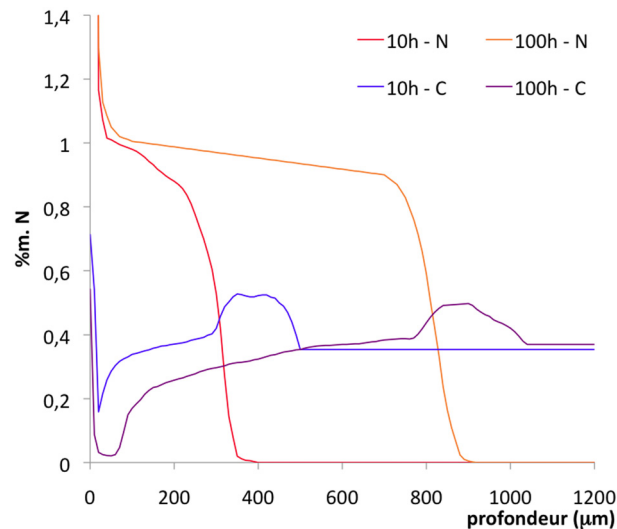


FIG. 4.12 – Profils expérimentaux de concentration en azote et carbone dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 et 100 h à  $550$  °C. Analyses par spectrométrie à décharges électroluminescentes.

L'influence du flux croisé d'azote sur le flux de carbone est non négligeable. Une concentration constante en carbone caractérise même la surface au bout d'un certain temps  $t$  du fait du flux d'atomes vers le matériau à coeur qui diminue et s'équilibre avec le flux en direction de la surface, ce qui est expérimentalement observé.

Par ailleurs, les résultats de la modélisation de la diffusion d'azote sans diffusion de carbone étant en bon accord avec les profils expérimentaux, le flux croisé de carbone ne semble pas jouer de rôle important. En effet, l'évolution du gradient de potentiel chimique de l'azote en fonction de la fraction de carbone peut quant à elle être négligée puisque la diffusion de l'azote est en régime forcé. Cependant, au front de diffusion, les enrichissements et diffusion de carbone engendrent

un flux en direction du matériau à coeur. La fraction d'azote étant faible en avant du front de diffusion et limitée par le flux décroissant en fonction de la profondeur, la diffusion d'azote peut être activée par un effet croisé du gradient de potentiel chimique du carbone.

En conclusion, et d'un point de vue qualitatif, la diffusion du carbone semble gouvernée par celle de l'azote. Le flux de carbone ainsi créé ne semble avoir que très peu d'influence sur celui d'azote, si ce n'est au front de diffusion au cours du traitement.

#### 4.4.2.4 Influence des contraintes résiduelles sur la diffusion

*Pour un état de contraintes donné :*

L'influence de l'état de contraintes sur les gradients de potentiel chimique au sein de la couche nitrurée, peut être prise en considération dans l'expression du potentiel chimique de l'azote dans la ferrite comme suit [AJ66] :

$$\mu_N^{\alpha-Fe} = \mu_o^{\alpha-Fe} + RT \cdot \ln(a_N^{\alpha-Fe}) - \sigma_{hydro.} \cdot \mathcal{V}_N^{\alpha-Fe} \quad (4.68)$$

avec  $\mu_o^{\alpha-Fe}$  le potentiel chimique standard de l'azote dans la ferrite,  $a_N^{\alpha-Fe}$  l'activité de l'azote,  $\sigma_{hydro.}$  la contrainte hydrostatique et  $\mathcal{V}_N^{\alpha-Fe}$  le volume molaire d'azote dans la ferrite.

Ainsi pour un état de contraintes de compression donné ( $\sigma_{hydro.} < 0$ ), le potentiel chimique d'un élément augmente. De manière générale, il en résulte une diminution des gradients de potentiel chimique et donc une diminution des phénomènes de diffusion. Hirsch *et al.* ont en outre conclu à une diminution du coefficient de diffusion de l'azote lorsque le matériau est soumis à un état de contraintes de compression avant nitruration [HRRS04].

*Pour un gradient de contraintes donné :*

De manière analogue aux gradients croisés de potentiel chimique, l'équation 4.68 permet d'introduire un flux de matière lié au gradient de contraintes en fonction de la profondeur :

$$J_\sigma = D_{X_j}^{\Phi_i} \cdot \frac{d(\sigma_{hydro.} \cdot \mathcal{V}_{X_j}^{\Phi_i})}{dz} \quad (4.69)$$

Dans le cas de la nitruration, un état de contraintes résiduelles de compression passant par un minimum se développe. Par conséquent, les flux liés aux gradients de potentiel chimique et de contraintes en fonction de la profondeur sont colinéaires si les contraintes résiduelles de compression augmentent avec la profondeur (figure 4.13). Au voisinage du front de diffusion, le champ de contraintes participe au phénomène de diffusion.

Inversement, les flux s'opposent lorsque les contraintes de compression diminuent. En proche surface, il en résulte que le champ de contraintes s'oppose à la diffusion des atomes d'azote et de carbone, ralentissant par conséquent la diffusion.

Ceci est mis en évidence expérimentalement en comparant les profils de contraintes résiduelles et de carbone de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 100 h à 550 °C et de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée à 560 °C pendant 96 h [BAR92]. La figure 4.14 montre que l'alliage industriel nitruré présente un niveau de contraintes de compression 6 fois plus élevé que celui de la nuance synthétique (figure 4.15). En parallèle, la redistribution du carbone est beaucoup plus marquée cette fois-ci dans le cas de la nuance synthétique avec une forte décarburation en surface et une diffusion plus importante en fin de couche de diffusion.

Précisons que la quantité de carbone libéré et qui diffuse n'a que peu d'importance ici. Cette quantité dépend bien évidemment de la fraction de carbures transformés en nitrures et donc de la quantité d'éléments d'alliage initial. Il est possible de prévoir une quantité de carbone diffusante plus importante dans le cas de l'acier synthétique. Finalement, le point intéressant ici est la profondeur à laquelle l'enrichissement se situe au sein de la couche de diffusion par rapport à la profondeur du front de diffusion.

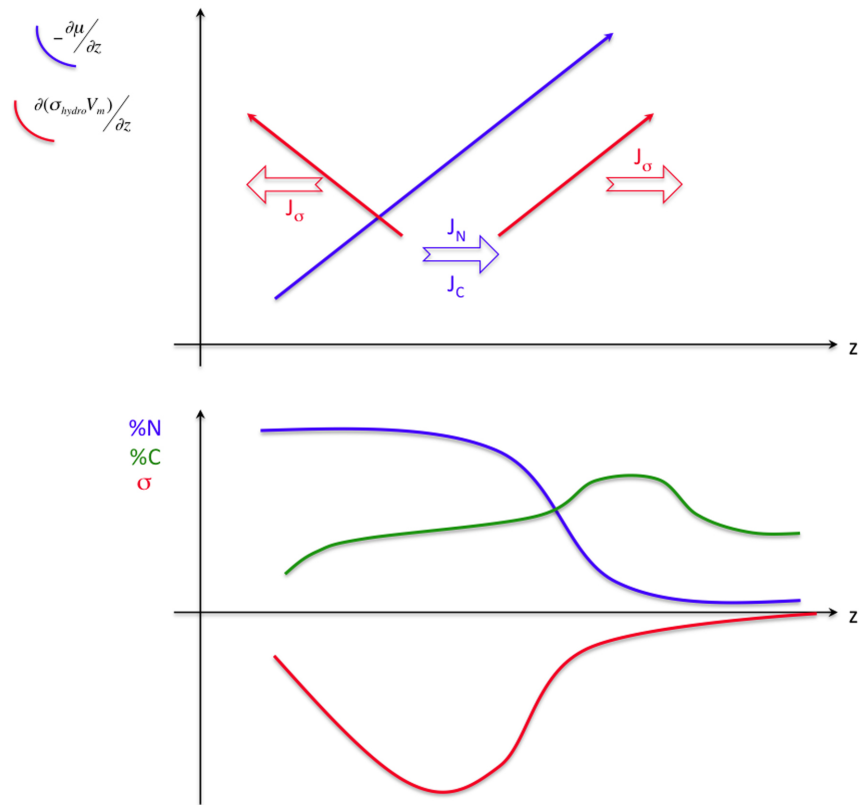


FIG. 4.13 – Schématisation des différents flux de matière en fonction des forces liées aux gradients de potentiels chimiques et de contraintes résiduelles.

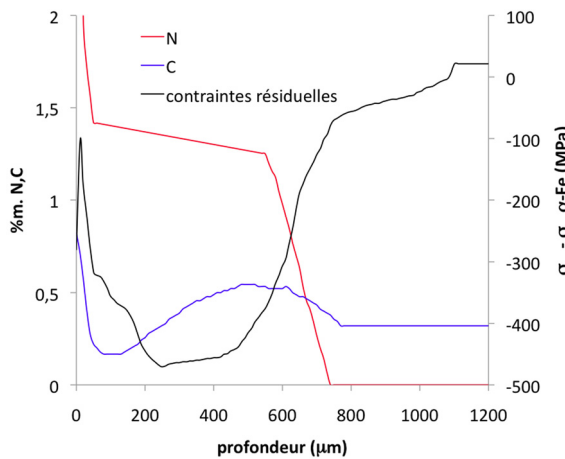


FIG. 4.14 – Profils expérimentaux de concentration en carbone et de contraintes résiduelles analysés par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560 °C [BAR92].

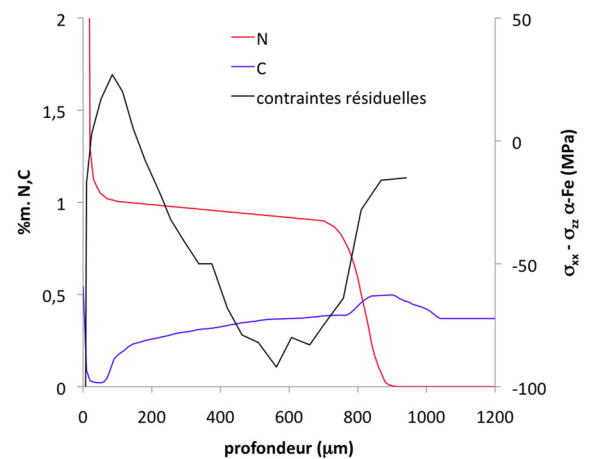


FIG. 4.15 – Profils expérimentaux de concentration en carbone et de contraintes résiduelles analysés par diffraction des rayons X dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 100 h à 550 °C.



L'enrichissement en carbone est donc présent au sein de la couche de diffusion dans le cas de l'alliage industriel pour des profondeurs plus faibles que dans le cas de l'alliage synthétique. Ceci présume d'une diminution du phénomène de diffusion en présence de contraintes de compression élevées.

L'important gradient de contraintes en proche surface dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 tend à fixer le carbone en proche surface. L'équilibre entre les flux entrant et sortant se trouve ainsi pour des profondeurs plus faibles.

#### *Transition d'échelle et triaxialité des contraintes :*

Un point essentiel dans la compréhension de la nitruration doit être de nouveau souligné. Il s'agit des effets de transition d'échelle. L'influence sur le coefficient de diffusion d'une distribution de secondes phases a déjà été discuté précédemment au paragraphe §4.1.3. Dans le cas présent, il s'agit de l'influence de l'échelle des contraintes sur les phénomènes de transport.

La matrice ferritique, phase au sein de laquelle a lieu la diffusion, se caractérise par un niveau de contraintes plus faible que celui macroscopique [BAR92]. Finalement, la force de transport est différente suivant l'échelle considérée. Ainsi les contraintes résiduelles de la matrice ferritique doivent engendrer une force de transport plus faible que dans le cas d'une force définie macroscopiquement.

La définition du modèle mécanique du paragraphe précédent indique que le champ de contraintes macroscopiques est défini par un état plan de contraintes avec  $\hat{\sigma}_{xx} = \hat{\sigma}_{yy}$  et  $\hat{\sigma}_{zz} = 0$ . Aussi l'influence de ce champ de contraintes est représentée expérimentalement par la précipitation de la cémentite suivant les joints de grains parallèles à la surface, en d'autres termes en accords avec l'état plan de contraintes macroscopiques.

Des effets de triaxialité sur les phénomènes de transport peuvent donc apparaître, toute influence gardée des courts-circuits de diffusion habituels (dislocations, joints de grains ...). Le problème de triaxialité est de façon générale essentiel quelque soit l'échelle considérée. L'exemple le plus évident correspond aux effets de bord qui implique d'importantes modifications, quelles soient d'ordre chimique ou mécanique [GOR06].

#### **4.4.2.5 Influence de la précipitation sur la diffusion**

Dans le cas d'alliages avec carbone, on peut également se poser la question du rôle de la transformation des carbures en nitrures, ou plus précisément de la compétition entre les cinétiques de diffusion et de précipitation. Dans ce cas, une force de transport de matière supplémentaire doit être prise en compte.

Les observations expérimentales sur échantillons synthétiques ont montré la présence de carbures résiduels au sein même de la couche de diffusion après une nitruration de 10 h. Ces carbures sont par ailleurs totalement consommés suite à un traitement de 100 h. Ainsi, la cinétique de diffusion des atomes d'azote est plus rapide que celle de transformations des carbures en nitrures. Une force activant la diffusion des atomes d'azote est ainsi générée. Elle tend à faire diminuer le potentiel chimique de l'azote avec la profondeur, soit d'autant plus que la fraction de carbures est importante.

Afin d'étudier cette hypothèse, il apparaît indispensable de développer un modèle de germination-croissance-coalescence avec diffusion afin de pouvoir tenir compte des cinétiques de précipitation.

#### **4.4.2.6 Excès d'azote**

La diffusion des atomes d'azote se modélise facilement à partir des lois générales de la diffusion, en supposant un équilibre thermodynamique et un coefficient de diffusion qui dépend de la concentration. Aucune définition de l'excès d'azote n'a été nécessaire. L'excès d'azote s'explique à l'aide du modèle par une substitution des éléments d'alliage des nitrures MN par des atomes de fer (figure 4.16), au delà d'une fraction totale d'azote qui correspond à la consommation complète des éléments d'addition (figure 4.8). Ce résultat rejoint ceux de Ginter qui a montré une

substitution des nitrures par des atomes de fer jusqu'à 30 %at. [GIN06, GTD<sup>+</sup>06]. Des analyses en sonde atomique de la précipitation suggèrent également cette substitution par des atomes de fer [DLH<sup>+</sup>05, JDHD08].

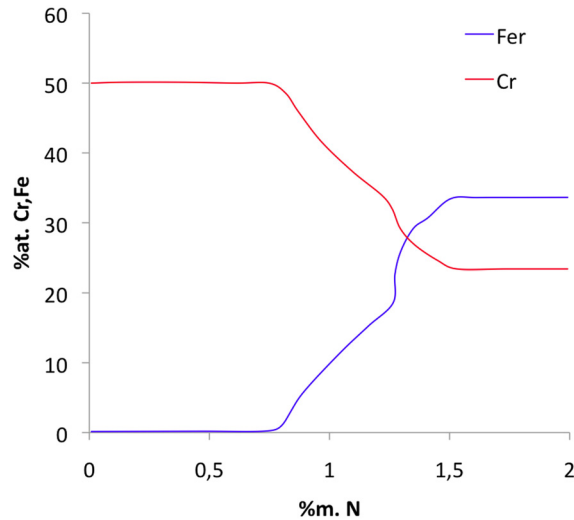


FIG. 4.16 – Évolution de la fraction atomique de fer et de chrome au sein des nitrures d'éléments d'alliage en fonction de la fraction massique totale d'azote dans le cas de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée à 550 °C. Calculs thermodynamiques *Thermo-Calc*

Par ailleurs, de nombreux auteurs ont utilisés les déformations locales autour de la précipitation semi-cohérente afin d'expliquer le surplus d'azote qui augmenteraient la solution solide d'insertion de l'azote dans la matrice ferritique [SLM89, MS89, GBF<sup>+</sup>00, SGM04, HSM08b, CBH<sup>+</sup>09].

D'autres auteurs ne prennent en compte que le produit de solubilité  $K$  des nitrures d'éléments d'alliage afin d'introduire une condition supplémentaire devant être vérifiée afin d'avoir précipitation ( $[Cr]^x[N]^y > K$  dans le cas d'un nitrure  $Cr_xN_y$ ). Ceci revient à dire que les modèles conventionnels de diffusion interne s'applique difficilement au cas des aciers faiblement alliés, le produit de solubilité des différentes phases qui précipitent ne devant plus être négligé. Ils décrivent ainsi des profils d'azote proche de ceux expérimentaux [SB97]. Ce dernier modèle utilise une description théorique bornée des produits de solubilité. Elle est couplée à une approximation liée à des observations expérimentales montrant une proportionnalité du produit de solubilité avec le coefficient d'activité de l'azote dans la ferrite dans le cas du nitrure de vanadium VN. Après comparaison entre le domaine de valeurs théoriques et les valeurs expérimentales, il se limite à la borne supérieure du produit de solubilité des nitrures d'éléments d'alliage. Par conséquent, ceci revient indirectement à augmenter la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite.

Ces modèles ne peuvent pas aboutir aux mêmes conclusions puisqu'il ne laisse pas la possibilité d'une substitution des éléments d'addition par du fer lors du calcul du produit de solubilité des nitrures d'éléments d'alliage.

Il est donc difficile de préjuger de ces deux hypothèses concernant l'excès d'azote, chacune étant appuyée par des résultats expérimentaux et des modélisations (cf. §2.4.2).

Cependant, comme l'indique l'exemple de la figure 4.16, cette substitution n'a lieu qu'au delà d'une certaine fraction massique totale d'azote, d'environ 0,8%m pour une fraction massique de carbone de 0,354 %m. Cette fraction correspond également à la consommation totale des carbures de revenu d'après le calcul thermodynamique *Thermo-Calc*.

Les résultats expérimentaux ont montré la présence ou non de carbures de revenu résiduels en début de couche de diffusion ( $z \approx 150\mu\text{m}$ ) pour des temps de nitruration de 10 et 100

h respectivement. De plus la fraction massique d'azote a déjà, d'une part, dépassé la limite correspondant à la consommation complète des éléments d'alliage, soit 0,83 %m. pour 2,93%<sub>m</sub>. de chrome, et d'autre part, quasiment atteint son maximum après 10 h de traitement, soit 1,05%<sub>m</sub>. (figure 4.12).

De plus, une difficulté apparaît avec l'hypothèse d'une limite de solubilité accrue par déformations élastiques du réseau de la matrice ferritique autour des précipités du fait de la différence de paramètres de maille avec les nitrures. Il s'agit de l'importante variation de volume qui accompagne la précipitation et donc de la genèse de déformations volumiques libres de contraintes. Il en résulte une mise en compression de la matrice ferritique au voisinage des précipités. Cette contrainte de compression tend à s'annuler lorsqu'on s'éloigne de l'interface précipité/matrice. A partir de la discussion concernant l'influence des contraintes résiduelles sur les flux d'atomes d'azote, la limite de solubilité de l'azote à cette interface est certainement limité par ce gradient de contraintes résiduelles.

Par conséquent, les différences entre les profils simulés par le modèle proposé de diffusion/précipitation à l'équilibre thermodynamique et les profils expérimentaux s'accordent en considérant un excès d'azote par substitution des éléments d'addition par du fer dans les nitrures, et une cinétique de transformation des carbures en nitrures plus lente que celle de diffusion.

#### 4.4.2.7 Bilan

La diffusion des atomes d'azote peut se traiter grâce aux lois de diffusion généralisées en tenant compte de la variation du coefficient de diffusion avec la composition. En ce qui concerne le carbone, la diffusion est beaucoup plus problématique puisque il ne s'agit pas d'une diffusion forcée, comme dans le cas des atomes d'azote, mais d'une redistribution qui va dépendre des forces de transport.

Les résultats expérimentaux et issus de la modélisation permettent de souligner l'activation de la diffusion de l'azote au front de diffusion puisque des effets croisés dûs au gradient de potentiel chimique de carbone et à la présence de carbures semblent prendre part à cette diffusion. L'activation de la diffusion du carbone est quant à elle fonction des différentes profondeurs caractéristiques d'une couche nitrurée : interface couche de combinaison - couche de diffusion, maximum de contraintes et front de diffusion. La diffusion du carbone est ainsi fonction des gradients croisés de potentiels chimiques, de contraintes résiduelles et enfin de précipitation (transformation des carbures en nitrures).

Les modèles de la littérature se placent uniquement dans le cas du fer pur ou d'un alliage fer-éléments d'alliage. Il apparaît qu'en présence de carbone, le phénomène de diffusion est plus complexe du fait que deux éléments interstitiels diffusent simultanément. De plus, la diffusion fait intervenir des mécanismes relativement différents. Les alliages binaires semblent se caractériser par leur microstructure liée à la précipitation de nitrures semi-cohérents (déformations locales autour de la précipitation accommodées par déformations élastiques), alors que les alliages à base de carbone font intervenir des mécanismes liés aux modifications thermochimiques au cours de la nitruration notamment du fait de la présence initiale de carbures de revenu (modification des gradients de potentiel chimique, cinétiques de transformations de phase, évolution des contraintes résiduelles liées aux variations de volume accompagnant la précipitation).

Il est intéressant de rappeler ici une conclusion tirée des résultats expérimentaux concernant l'évolution des contraintes résiduelles. La redistribution des contraintes résiduelles a principalement pour origine des modifications thermochimiques au cours du traitement. Dans le cas des alliages binaires, l'étude bibliographique a montré que la diminution des contraintes était due à la coalescence des nitrures d'éléments d'alliage jusqu'au développement d'une précipitation discontinue. Les caractères thermochimique des aciers et microstructurale des alliages binaires se différencient à nouveau.

Afin de poursuivre l'étude de la distribution des contraintes résiduelles dans les meilleures

conditions, la suite de la modélisation utilise les profils expérimentaux d'azote et de carbone obtenus dans le cas de nitrurations à 550 °C pendant 10 et 100h de l'acier synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C.

### 4.4.3 Évolution de la précipitation d'une surface nitrurée

#### 4.4.3.1 Fraction volumique des précipités

La figure 4.17 rappelle les profils expérimentaux d'azote et de carbone utilisés pour l'étude de la genèse des contraintes résiduelles de nitruration. On se place dans le cas d'une nitruration à 550 °C et pour des temps de traitement de 10 et 100 h.

Comme pour la diffusion, le logiciel *Thermo-Calc* est utilisé pour déterminer l'état d'équilibre thermodynamique de notre système. Ces profils permettent ainsi de déterminer le gradient de fraction massique de chaque phase en fonction de la profondeur (figure 4.18). Le calcul proposé des fractions volumiques (cf. §4.1.4) permet de déterminer les gradients de fractions volumiques de chaque phase (figure 4.19).

On peut alors faire les remarques suivantes :

- le matériau à coeur se caractérise par une fraction volumique de carbure  $M_7C_3$  de l'ordre de 4,7 %vol.
- la fraction volumique de nitrures d'éléments d'alliage MN décroît linéairement en fonction de la profondeur avant de chuter au niveau du front de diffusion, en accord avec le gradient d'azote. La fraction volumique des nitrures varie entre 6 et 4,6 % entre 30 et 250  $\mu\text{m}$  à 10 h.
- la fraction volumique de cémentite est directement reliée au gradient de composition en carbone. Elle passe notamment par un maximum au voisinage du front de diffusion à des profondeurs de 250 et 800  $\mu\text{m}$  pour les traitements de 10 et 100 h respectivement.
- l'enrichissement en carbone au voisinage du front de diffusion, pour les profondeurs pauvres en azote, se caractérise par une augmentation de la fraction volumique de carbures  $M_7C_3$ . Cette fraction volumique passe ainsi de 4,7 % à coeur à 6,2 %.
- la décarburation en proche surface à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion engendre une importante baisse de la fraction volumique de cémentite, par une dissolution au cours du traitement. Ce résultat corrèle en partie les observations expérimentales de cette interface où apparaît une transformation aux joints de grains de la cémentite en nitrures de fer. Cette transformation se traduit forcément par une diminution de la fraction de cémentite.
- la couche de combinaison s'étend sur une profondeur de 20  $\mu\text{m}$  pour 10 et 100 h. Les nitrures de fer  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  sont prédits simultanément. Les ramifications de cette couche, observées expérimentalement aux joints de grains à l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion, notamment pour des temps de traitement élevés, ne sont pas prédites. Les chemins de diffusion préférentiels et les enrichissements locaux ne sont en effet pas pris en compte.
- les cinétiques de précipitation sont essentielles. En effet, la comparaison de la répartition des phases en fonction de la teneur en azote et carbone entre 10 et 100 h de nitruration montre une redistribution importante de la fraction volumique de précipités au cours du traitement. Cette redistribution affecte principalement les carbures comme la cémentite ou les carbures de revenu  $M_7C_3$  dans le cas présent. Ceci montre la grande stabilité de la précipitation de nitrures due au caractère nitrurigène des éléments d'alliage et la dépendance des évolutions thermochimiques avec la diffusion du carbone.

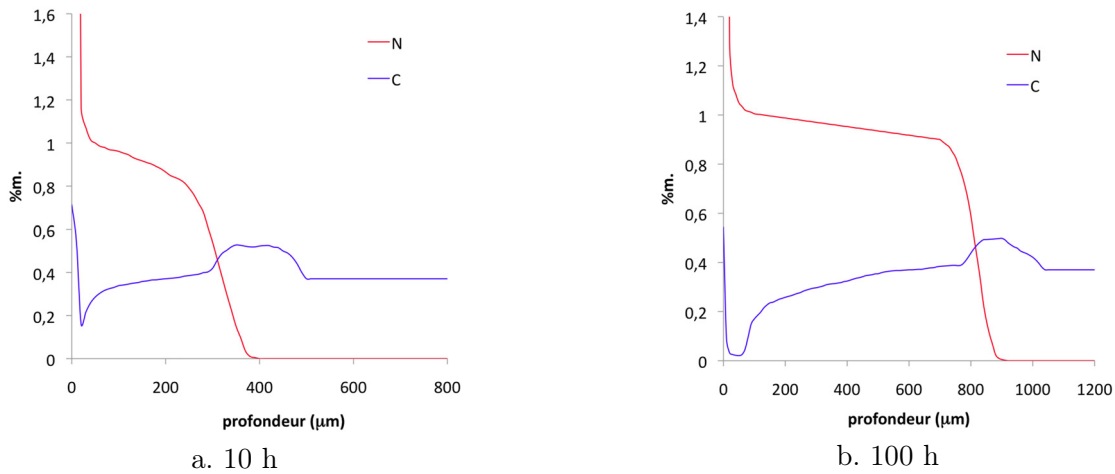


FIG. 4.17 – Profils expérimentaux de concentration en azote et carbone dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée (a) 10 h et (b) 100 h à 550 °C. Analyses par spectrométrie à décharges électroluminescentes.

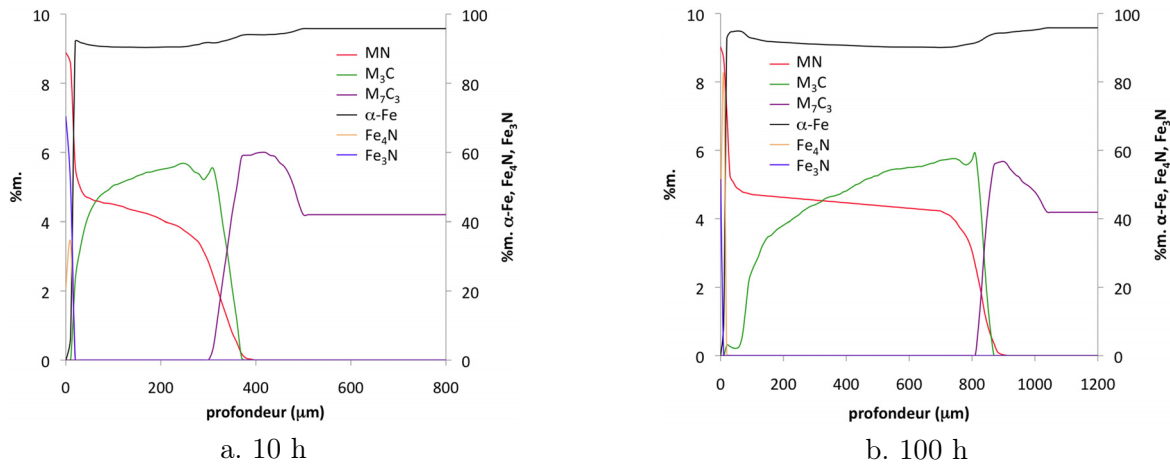


FIG. 4.18 – Profils simulés des gradients de fraction massique des différentes phases présentes dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée (a) 10 h et (b) 100 h à 550 °C. Calculs *Thermo-Calc* à partir des profils expérimentaux de concentration en azote et carbone de la figure 4.17.

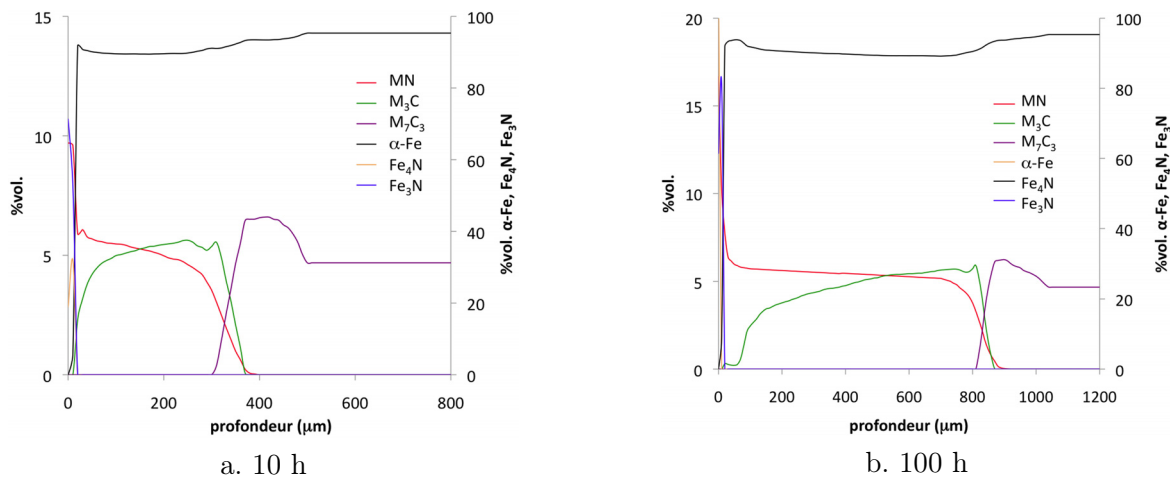


FIG. 4.19 – Profils simulés des gradients de fraction volumique des différentes phases présentes dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée (a) 10 h et (b) 100 h à 550 °C. Calculs à partir du modèle proposé au paragraphe §4.1.4.

- la couche de diffusion n'est composée que de nitrures MN et de cémentite. Aucun carbure de type  $M_7C_3$  n'est prédit au sein de cette couche. Les résultats expérimentaux indiquent au contraire la présence de carbures résiduelles après un traitement de 10 h à une profondeur de  $175 \mu m$  de la surface ayant disparus après 100 h.

Les résultats de simulation de la précipitation présentent ainsi des différences avec la caractérisation expérimentale des phases à diverses profondeurs d'une surface nitrurée. Ils mettent en évidence que les cinétiques de précipitation (évolution de la fraction de chaque phase, cinétiques de transformation) jouent un rôle non négligeable lors des phénomènes de diffusion et par conséquent sur l'évolution des propriétés.

Par ailleurs, la diffusion des atomes d'azote et de carbone est simulée à partir de l'équilibre thermodynamique du système. Elle tend vers les gradients de concentration expérimentaux, toute influence d'effets croisés gardée (potentiel chimique, contraintes résiduelles, précipitation).

La composition chimique globale d'une surface nitrurée peut être décrite en considérant en première approximation l'équilibre thermodynamique du système. A partir des différences de composition qui en résultent vis-à-vis de la composition locale obtenue expérimentalement, on peut admettre que l'équilibre thermodynamique représente une homogénéisation des équilibres thermodynamiques locaux. Ces équilibres thermodynamiques locaux sont alors définis par les différences de gradients de potentiel chimique des éléments diffusants qui dépendent localement de la compétition entre les cinétiques de diffusion et de précipitation, des courts-circuits ou chemins préférentiels de diffusion (joints de grains, effets des contraintes), de la composition chimique locale en tout point de la surface et de la distribution des secondes phases. C'est-à-dire en d'autres termes par les effets croisés qui interviennent dans les phénomènes de diffusion décrits dans la discussion du paragraphe précédent. On se trouve donc bien en présence d'un problème de transition d'échelle et de sa description mathématique, comme dans le cas de la mécanique des matériaux hétérogènes.

Rappelons alors la description du matériau d'un point vue mécanique (cf. §4.2.2). On considère un matériau homogénéisé, isotrope, semi-infini. Le système est supposé « biphasé », représenté par une phase *matrice*, de fraction volumique  $y_M$ , au sein de laquelle se trouve plongée une phase *précipité* de fraction volumique  $y_P$ . La microstructure est décrite par des précipités sphériques, en d'autres termes toutes les orientations de la précipitation au sein d'un volume représentatif du matériau sont possibles et approximées à la sphère équivalente. Le comportement mécanique de la phase *précipité* est supposé purement élastique.

Par analogie avec cette description mécanique du matériau nitruré, le système thermo-chimique peut être assimilé à un matériau biphasé, représenté par la matrice ferritique et une phase *précipité*, de fractions volumiques  $y_{\alpha-Fe}$  et  $y_P = 1 - y_{\alpha-Fe}$  respectivement. La concentration est prise homogène en tout point du matériau, c'est-à-dire qu'on néglige les phénomènes de ségrégation ainsi que tout chemin préférentiel de diffusion. Enfin, la précipitation est supposée instantanée, la matrice devant s'adapter à cette précipitation (participation ou non à la précipitation). Cette analogie, schématisée sur la figure 4.20, revient à considérer l'équilibre thermodynamique du système étudié. Les calculs de diffusion/précipitation par l'intermédiaire de *Thermo-Calc* sont donc en accord avec la description mécanique choisie du problème.

L'évolution de la fraction volumique totale de précipités entre 10 et 100 heures de traitement est alors reportée sur la figure 4.21. On observe d'importantes modifications de la fraction volumique de précipités sur toute la couche de diffusion. Une diminution de la fraction volumique intervient lors de la décarburation en proche surface ( $z \approx 50 \mu m$ ) et inversement elle fortement au voisinage du front de diffusion du fait de l'enrichissement en azote et carbone. Ces évolutions dépendent principalement de la redistribution du carbone une fois le palier de diffusion d'azote atteint. Les distributions de fractions volumiques passent également par un maximum voisin de 11 % pour des profondeurs de 170 et  $620 \mu m$  après 10 et 100 h respectivement.

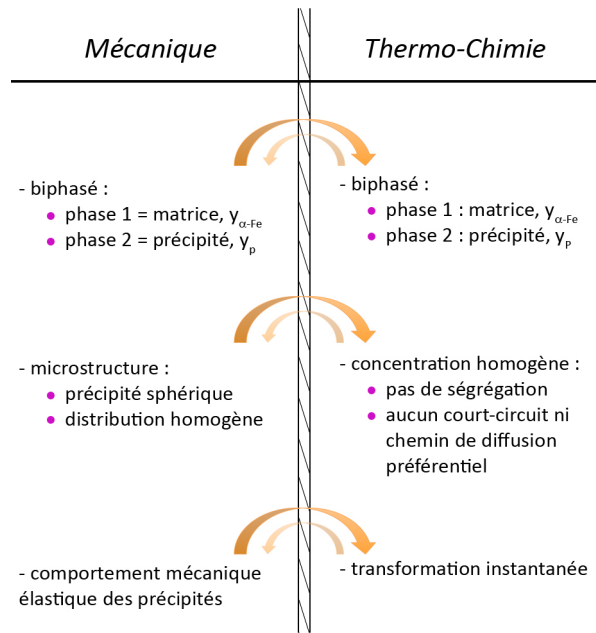


FIG. 4.20 – Application de la description mécanique du matériau homogénéisé à la description du système thermo-chimique dans le cadre de la modélisation proposée.

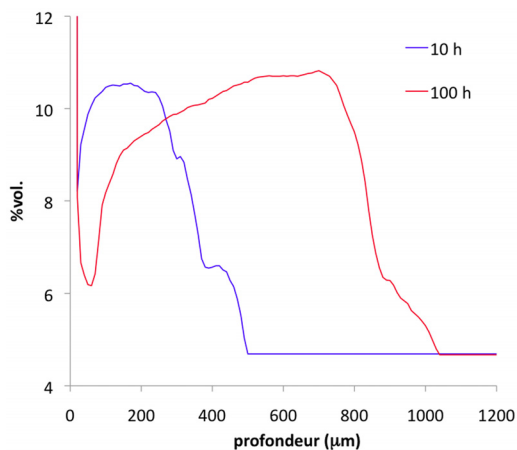


FIG. 4.21 – Profils simulés de fraction volumique totale de précipités dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 et 100 h à 550 °C.

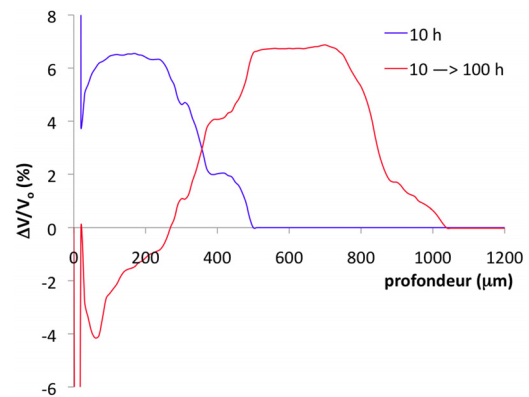


FIG. 4.22 – Profils simulés de l'incrément de variation de volume accompagnant la précipitation dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C après nitruration de 10 et 100 h à 550 °C.

#### 4.4.3.2 Évolution des déformations volumiques

Une fois les calculs thermo-chimiques réalisés, il est possible de déterminer l'incrément de variation de volume qui accompagne la précipitation entre 0 et 10 h, puis entre 10 et 100 h de nitruration. Cette variation de volume est calculée à l'aide de l'expression 4.61 du paragraphe §4.3 :

$$\left. \frac{\Delta V}{V_o} \right|_{prec} = y^{prec}(t) \cdot \left( \frac{y^{prec}(t+dt)}{y^{prec}(t)} \cdot \frac{y^{\alpha-Fe}(t)}{y^{\alpha-Fe}(t+dt)} - 1 \right) \quad (4.70)$$

Les résultats de ce calcul dans le cas de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée à 550 °C sont donnés sur la figure 4.22. Une surface nitrurée se caractérise par un gradient de variation de volume en fonction de la profondeur.

La première remarque vient de la différence qu'apporte ce nouveau modèle de calcul de la variation de volume par rapport à celui proposé initialement par Barrallier [BAR92]. Il obtenait en effet une variation de volume quasi-constante au sein de la couche de diffusion.

La variation de volume passe dans le cas présent par un maximum pour des profondeurs de 170 et 620  $\mu\text{m}$  après 10 et 100 h respectivement. Il correspond au maximum de fraction volumique de précipités de la figure 4.21. Comme la masse volumique des phases qui précipitent est plus faible que celle de la matrice ferritique, la précipitation s'accompagne donc d'une variation de volume positive.

Le gradient de composition chimique en fonction de la profondeur doit ainsi engendrer un chargement volumique du matériau et par conséquent la genèse de contraintes résiduelles de compression dont le minimum aurait lieu pour le maximum de variation de volume.

Une diminution de la variation de volume apparaît suivant deux cas. Le plus évident correspond à la diminution de la fraction volumique de précipités suite à la diminution de la diffusion d'azote lorsque on s'approche du matériau à coeur. Le deuxième vient également d'une diminution de la fraction volumique de précipités mais cette fois-ci engendrée par la décarburation en proche surface. Il apparaît évident si on considère l'évolution de la précipitation entre 10 et 100 h. En effet, la décarburation se traduit par une diminution de la fraction de cémentite en proche surface (figure 4.19). Ainsi puisque la cémentite possède une masse volumique plus faible que la matrice ferritique, il en résulte une diminution du volume de secondes phases et donc une variation de volume négative. Ceci pourrait également être envisageable entre 0 et 10 h. Il est nécessaire d'avoir la composition en azote et carbone à un temps intermédiaire pour constater effectivement une diminution de la fraction volumique de précipités. Dans le cas présent entre 0 et 10 h, il s'agit de la fraction volumique de précipités plus importante en surface qu'à coeur, avec par ailleurs des masses volumiques de phases plus faibles, qui engendrent la variation de volume positive.

On est donc en mesure d'attendre un déchargement mécanique de la surface du fait de la diminution de la variation de volume, c'est-à-dire du fait d'une diminution des déformations volumiques au cours du traitement de nitruration. Il est également important de remarquer que ce déchargement est susceptible d'être d'une amplitude tout aussi importante que le chargement à un instant antérieur. En effet, un incrément de variation de volume de l'ordre de 5 % est trouvé après un temps de 10 h alors qu'un déchargement d'environ 4 % accompagne la décarburation pour une profondeur de 60  $\mu\text{m}$  entre 10 et 100 h.

Les cinétiques de précipitation apparaissent essentielles dans l'évolution des déformations volumiques de nitruration, notamment en proche surface. L'évolution de la précipitation indique des chargements-déchargements de la surface nitrurée au cours du traitement.



## 4.4.4 Évolution des contraintes résiduelles

Le chargement mécanique de la surface nitrurée ayant été déterminé, le calcul de la distribution de contraintes résiduelles peut être réalisé à partir du développement du modèle présenté au paragraphe §4.2.2. La figure 4.23 donne les résultats des calculs de contraintes résiduelles macroscopiques et de la matrice ferritique en fonction des incréments de variation de volume précédent.

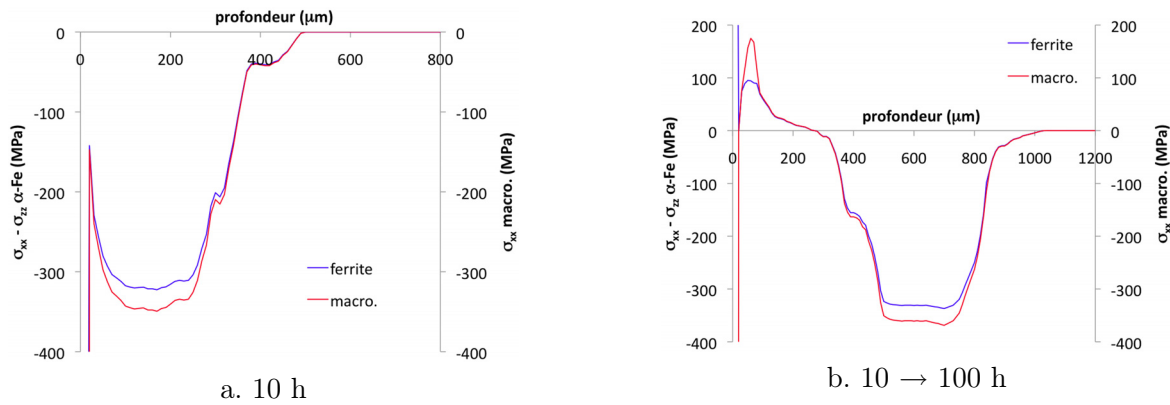


FIG. 4.23 – Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et de la matrice ferritique dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée (a) 10 h et (b) 100 h à 550 °C. Calculs à partir du modèle proposé au paragraphe §4.2.2.

D'un point de vue qualitatif, les contraintes simulées tendent vers les profils expérimentaux. Ils se caractérisent par un gradient de contraintes résiduelles de compression passant par un minimum pour des profondeurs de 150 et 600  $\mu\text{m}$  respectivement après 10 et 100 h de nituration. Ces profondeurs sont voisines de celles des maximums de fraction volumique de précipités et de variation de volume. Les niveaux de contraintes résiduelles minimales, de l'ordre de -325 MPa, sont par ailleurs inférieurs à la limite d'élasticité de la matrice ferritique. Il n'y a donc pas création de déformations plastiques au cours de la nituration de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C. Enfin, les contraintes moyennes  $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$  dans la matrice ferritique sont du même ordre de grandeur que les contraintes résiduelles macroscopiques.

La proche surface est caractérisée par un état de contraintes de compression qui augmente avec le temps de traitement suite à la diminution de la fraction volumique de précipités et donc à la diminution de la variation de volume. Par ailleurs, si l'incrément de variation de volume est négatif, des contraintes de traction apparaissent, comme pour les profondeurs comprises entre 0 et 270  $\mu\text{m}$  près 100 h.

Les cinétiques de précipitation, en terme d'évolution de la fraction volumique de précipités, sont par conséquent à l'origine de l'augmentation des contraintes résiduelles de compression de proche surface au cours de la nituration.

A partir d'un certains temps  $t$ , le palier d'azote ayant été atteint, ces modifications ont essentiellement pour origine la redistribution du carbone au cours du traitement. Ces résultats montrent alors un résultat très intéressant au travers de la précipitation de cémentite issue de la diffusion du carbone au sein de la couche de diffusion. La cémentite précipitant aux anciens joints de grains d'austénite, il apparaît évident qu'elle ne participe pas au surplus de durcissement après nituration. Au contraire, les modifications thermochimiques au cours du traitement entraînant la diffusion du carbone et la précipitation de cémentite, ou bien sa dissolution, jouent en rôle non négligeable sur la redistribution des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur, notamment en proche surface.

De plus, le front de diffusion, ou plus précisément la profondeur correspondant à l'enrichissement en carbone en avant du front de diffusion (fraction d'azote nulle), apporte également une information intéressante. Après 10 h de nitruration, l'enrichissement en carbone à la profondeur de 400  $\mu\text{m}$  environ se traduit par l'augmentation de la fraction volumique de carbures de revenu  $\text{M}_7\text{C}_3$ . La variation de volume qui accompagne cette précipitation génère une contrainte d'environ -40 MPa dans la matrice. Après 100 h de traitement, l'incrément de variation de volume génère cette fois-ci une contrainte résiduelle dans la matrice de l'ordre de -150 MPa. Les déformations étant élastiques, il en résulte donc après 100 h une contrainte totale de l'ordre de -200 MPa.

Cependant, on peut remarquer que la fraction volumique maximale de précipités évolue peu au cours du traitement et reste voisine de 11 % (figure 4.21). Ainsi si on détermine les contraintes résiduelles en prenant comme état initiale le matériau à coeur, on peut facilement imaginer trouver une contrainte de compression minimale à 400  $\mu\text{m}$  au bout d'un certains temps  $t$  de nitruration qui serait égale à la contrainte minimale du traitement de 10 h ou 100 h, soit -325 MPa.

En effet dans l'exemple du traitement de 100 h, il s'agit bien des contraintes résiduelles correspondant à l'incrément de variation de volume accompagnant la précipitation entre 10 et 100 h. Mais aux profondeurs supérieures à 500  $\mu\text{m}$ , la comparaison entre 10 et 100 h revient à comparer l'état initial avec l'état final à 100 h, comme pour 10 h. D'après la figure 4.17.a, la nitruration de 10 h engendre effectivement une modification de la surface jusqu'à cette profondeur de 500  $\mu\text{m}$  et non au delà.

Par conséquent, l'enrichissement en carbone en avant du front de diffusion, accompagné d'une augmentation de la fraction volumique initiale de carbures de revenu, entraîne une diminution de l'état de contraintes résiduelles de compression. Il est ainsi possible d'expliquer la diminution du minimum de contraintes résiduelles au cours du traitement lorsque la profondeur de diffusion augmente.

La description du gradient de contraintes résiduelles en fonction du temps, c'est-à-dire en fonction des modifications thermo-chimiques de la surface au cours de la nitruration, apporte de nombreux éléments de compréhension quant à la genèse et la redistribution des contraintes résiduelles au cours du traitement. Les résultats de la simulation indiquent notamment un rôle non négligeable de la diffusion du carbone au sein de la couche de diffusion.

#### 4.4.5 Influence des séquences de précipitation

Toutefois, la comparaison avec les profils expérimentaux de la figure 4.24 met en évidence une surestimation du niveau de contraintes résiduelles d'un facteur 2 et 3 pour 10 et 100 h de nitruration respectivement.

Il est ici nécessaire de rappeler certains résultats expérimentaux. Ces derniers ont montré que des carbures résiduels étaient présents au sein de la couche de diffusion après une nitruration de 10 h, notamment au voisinage du minimum de contraintes de compression. Ces carbures n'ont par la suite pas été retrouvés à ces profondeurs après un traitement de 100 h, qui se caractérisent également par une augmentation des contraintes résiduelles. Il a ainsi été supposé un rôle de la transformation des carbures de revenu en nitrides. Si on considère une dissolution de ces carbures en cémentite pour les carbures intergranulaires, ou en ferrite pour les carbures intragranulaires, cette transformation s'accompagne d'une variation de volume négative. En effet, les carbures possèdent une masse volumique plus faible que la cémentite ou la ferrite :  $\rho(\text{M}_7\text{C}_3) = 6900 \text{kg.m}^{-3} < \rho(\text{M}_3\text{C}) = 7675 \text{kg.m}^{-3} < \rho(\alpha - \text{Fe}) = 7870 \text{kg.m}^{-3}$ . Aussi la précipitation de cémentite aux joints de grains se déroule autour d'une importante précipitation de fins nitrides d'éléments d'alliage. Ces nitrides ont alors précipité au sein ou proche d'une phase qui « occupe » un volume moins important. En d'autres termes, la dilatation accompagnant la précipitation des nitrides MN peut ainsi être « accommodée » par le volume moins important

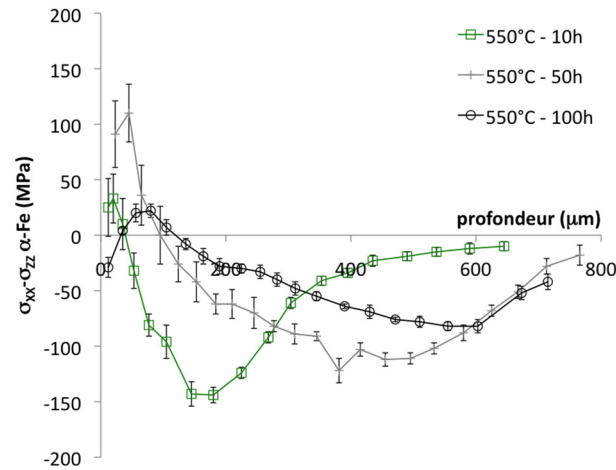


FIG. 4.24 – Profils de contraintes résiduelles moyennes  $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$  de la matrice ferritique analysée par diffraction des rayons x dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h et 100 h à 550 °C.

occupé par la cémentite, ou encore accommodée par le volume libéré lors de la précipitation d'une phase plus dense.

Cette séquence de précipitation des carbures de revenu est également appuyée par des résultats tirés de la bibliographie [LMG86, GTD<sup>+</sup>06], où certains auteurs ont notamment trouvé une fraction atomique de fer au sein des nitrures MN inférieure à celle présente au sein des carbures de revenu. Les nitrures issus de ces transformations intragranulaires sont par ailleurs de taille plus faible que les carbures qui leur ont donné naissance, avec comme seule phase les entourant, la matrice ferritique [GTD<sup>+</sup>06].

Par conséquent, pour une profondeur donnée, et en supposant aucune diffusion du carbone si ce n'est aux joints de grains à cette profondeur, l'entière précipitation de cémentite apporte une variation de volume négative puisque issue de la transformation des carbures en nitrures et du carbone ainsi relargué au sein de la matrice. Dans le cas maintenant où il y a diffusion du carbone sous le flux des atomes d'azote, la précipitation de cémentite est moindre mais on peut alors considérer que les atomes de fer qui auraient dû ségréger avec le carbone engendrent à leur tour une variation de volume négative. En outre cette variation de volume doit être encore plus faible que dans le cas de la cémentite puisque la masse volumique de la ferrite est plus importante que celle de cémentite.

Ainsi la surestimation des contraintes calculées par le modèle proposé aurait pour origine une fraction du volume total de précipités après nitruration qui ne doit pas être considérée comme participant à cette précipitation.

Afin de tester cette hypothèse au travers de la modélisation, il suffit de déterminer à l'aide de *Thermo-Calc* la fraction volumique de cémentite qui correspond à la consommation totale des carbures de revenu, puis de la soustraire à la fraction totale après nitruration. Dans le cas du traitement de 10 h, comparant le matériau initial à cœur avec la précipitation après nitruration, ce calcul de fraction volumique de cémentite est réalisé pour la concentration en carbone initiale, soit 0,354 %m. On trouve alors une fraction volumique d'environ 4,25 %. Seule cette fraction est représentative de la consommation complète des carbures.

Si la fraction volumique de cémentite du matériau est supérieure à celle-ci, le surplus provient de la diffusion du carbone. Il doit alors être pris en compte puisqu'il s'agit, au même titre que les nitrures, de la précipitation d'une phase par apport d'un élément diffusant. En d'autres termes, il faut être capable de distinguer la cémentite issue de la transformation des carbures en nitrures

de celle issue de la diffusion du carbone de la surface vers une profondeur plus importante par exemple. Si les cinétiques de diffusion ne sont pas connues, on peut s'attendre par conséquent à quelques difficultés au niveau du front de diffusion où la transformation des carbures de revenu est en cours.

Dans le cas de la décarburation, il n'y a aucun problème qui se pose à partir du moment où on peut considérer le volume manquant de cémentite par un volume de fer qui aurait du précipiter avec le carbone. On peut donc se contenter du volume de cémentite pour lequel la consommation des carbures de revenu est complète. De manière générale, ces remarques s'appliquent à toute la couche de diffusion à partir du moment où les cinétiques de transformations des carbures en nitrures sont en compétition avec les cinétiques de diffusion. Nous nous plaçons donc dans le cas de l'équilibre thermodynamique, c'est à dire une consommation complète des carbures, en accord avec la description du modèle.

Les résultats du calcul ainsi réalisés pour la nitruration de 10 h à 550 °C sont donnés sur la figure 4.25. L'amplitude du minimum de contraintes résiduelles de compression indique immédiatement que l'hypothèse d'une dissolution des carbures de revenu en cémentite et/ou ferrite est cohérente. La variation de volume maximale est alors voisine de 2 %.

On retrouve par ailleurs les problèmes supposés au front de diffusion qui nécessitent de connaître la cinétique de précipitation pour déterminer la fraction de cémentite issue de la transformation des carbures de celle issue de l'enrichissement en carbone.

Cependant, le système étudié dans cet exemple de nuance synthétique est constitué de 4 éléments : fer, chrome, carbone et azote. Au niveau du front de diffusion, l'équilibre thermodynamique de ce système prévoit quatre phases en équilibre : la ferrite, les nitrures d'éléments d'alliage MN, le carbure de revenu  $M_7C_3$  et enfin la cémentite. La pression et la température du système étant fixées, la règle des phases de Gibbs nous donne que le système ne possède aucun degrés de liberté. Ainsi les grandeurs intensives ayant été fixées (température, pression, nombre de mole du système), aucune grandeur extensive ne pourra évoluer sans fixer un nouvel état d'équilibre thermodynamique. Ce nouvel état sera parfaitement défini si les conditions induisent toujours 0 degrés de liberté, et équivalent au précédent s'il s'agit toujours du même domaine d'équilibre. Dans la zone du front de diffusion de la nuance synthétique, la variation de volume du système est donc constante dans le domaine de composition correspondant, comme indiqué sur la figure 4.26. Cette figure donne l'évolution de la répartition des phases en fonction de la fraction d'azote pour une température, pression et fraction de carbone données.

Les résultats sur les contraintes résiduelles simulées à partir de ces hypothèses de calculs sont présentés sur la figure 4.27. Une excellente prévision des contraintes résiduelles est ainsi faite à partir de la loi des phases de Gibbs et de l'hypothèse qui en découle sur l'évolution de la variation de volume au front de diffusion.

Par conséquent, *la genèse des contraintes résiduelles dépend principalement des séquences de précipitation lors du traitement*. La transformation des carbures de revenu en nitrures s'accompagne également d'une dissolution en cémentite et/ou ferrite. Cette séquence de précipitation est plus qu'essentielle puisqu'elle tend à diminuer considérablement les déformations volumiques et donc à augmenter les contraintes résiduelles de compression. Elle est à comparer à une unique transformation des carbures en nitrures qui donnerait une variation de volume positive et une diminution des contraintes de compression.

Un travail similaire sur le traitement de 100 h à 550 °C apparaît compliqué. En effet, lorsque le temps de nitruration augmente, nous avons vu précédemment que l'enrichissement en carbone engendre une diminution du niveau de contraintes résiduelles par augmentation de la fraction volumique de carbures de revenu au front de diffusion. Dans le cas du traitement de 10 h, il est

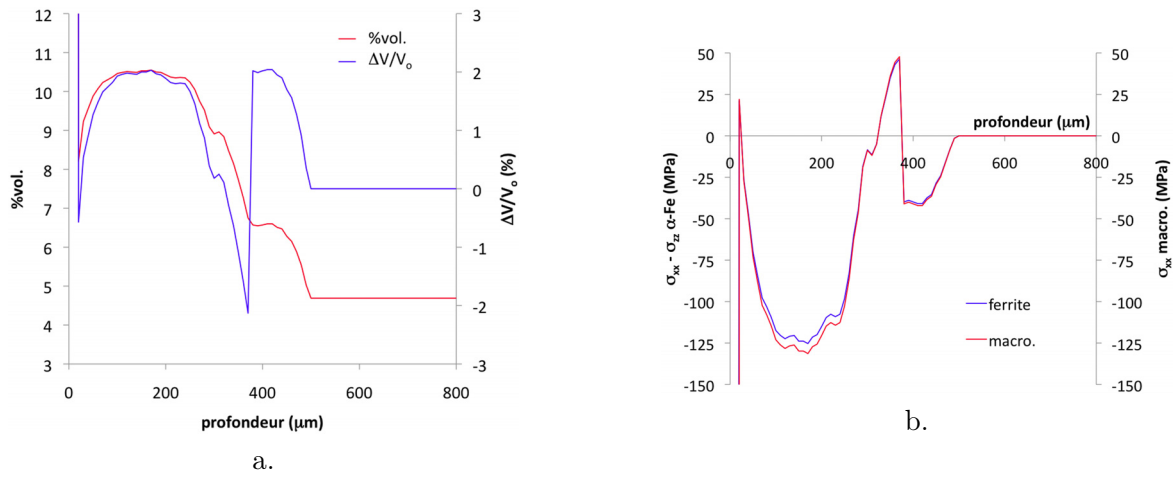


FIG. 4.25 – Profils simulés de (a) fraction volumique de précipités et variation de volume, et (b) de contraintes résiduelles macroscopiques et de la matrice ferritique dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C. Hypothèse de calcul : dissolution des carbures de revenu en cémentite et/ou ferrite.

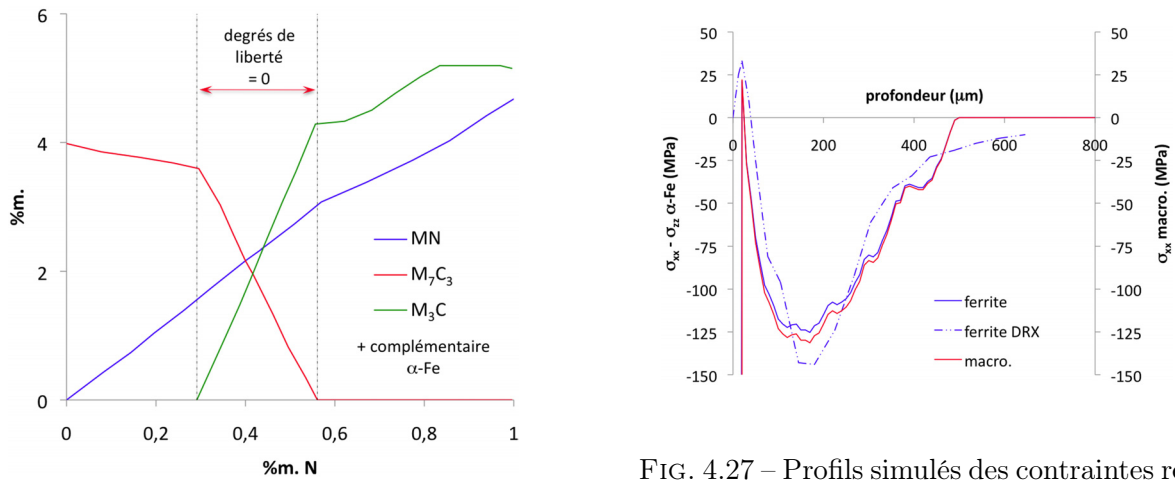


FIG. 4.26 – Coupe du diagramme d'équilibre de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C. Calculs *Thermo-Calc* pour une température de 550°C, un nombre de mole totale égal à 1, une pression de  $10^5$  Pa.

FIG. 4.27 – Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et de la matrice ferritique dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C. Calculs à partir du modèle proposé au paragraphe §4.2.2 et des hypothèses d'équilibre selon la loi des phases de Gibbs.

possible de supposer une influence relativement faible de l'enrichissement en carbone au voisinage du front de diffusion en admettant une précipitation lente par rapport à la diffusion. Or les observations expérimentales ont montré une augmentation de la taille des précipités de manière non négligeable au front de diffusion au bout de 100 h de nitruration. Les cinétiques de précipitations couplées aux cinétique de diffusion apparaissent de nouveau essentielles afin de pouvoir prédire la fraction d'atomes de carbone qui diffusent et participent à la précipitation.

Une dernière remarque consiste à comparer les profils de contraintes résiduelles moyennes de la matrice ferritique entre 10 et 100 h de nitruration à 520 °C pour cette même nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C. Les profils de contraintes résiduelles de cette nitruration sont présentés sur la figure 4.28. Ainsi après 10 h de traitement, les contraintes résiduelles de compression en proche surface se caractérisent par aucune relaxation. Le minimum de contraintes résiduelles se trouve au voisinage de l'interface entre les couches de combinaison et de diffusion. Cette observation se distingue de celle pour une nitruration de 10 h à 550°C où la relaxation des contraintes est d'ores et déjà apparue (figure 4.24). Par ailleurs, le traitement de 100 h à 520 °C se caractérise bien par une augmentation du niveau de contraintes résiduelles de compression. L'augmentation des contraintes apparaît cette fois-ci en proche surface. La diffusion des éléments interstitiels ainsi que les cinétiques de précipitations étant d'autant plus ralenties que la température est faible, on peut supposer une transformation des carbures de revenu et une redistribution du carbone moins importantes dans le cas d'une nitruration de 520 °C. Par conséquent, d'après les conclusions précédentes, il est normal de trouver un minimum de contraintes de compression plus important à 520 °C que dans le cas de la nitruration à 550 °C.

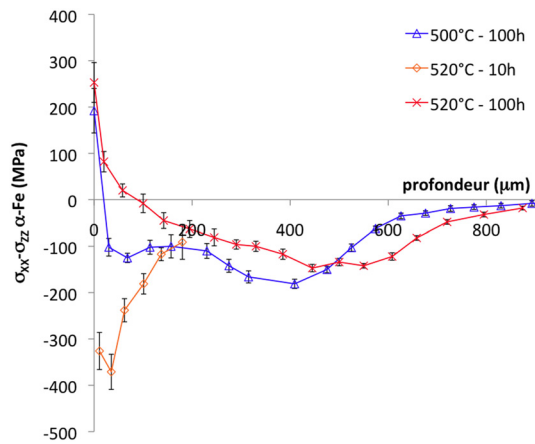


FIG. 4.28 – Profils de contraintes résiduelles moyennes  $\sigma_{xx} - \sigma_{zz}$  de la matrice ferritique analysées par diffraction des rayons x dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h et 100 h à 520 °C et 100 h à 500 °C.

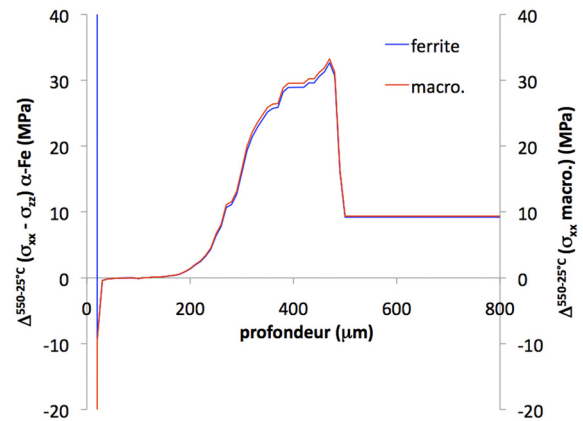


FIG. 4.29 – Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et de la matrice ferritique dans le cas de la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C. Influence du refroidissement sur la redistribution des contraintes résiduelles.

#### 4.4.6 Le refroidissement

Plusieurs auteurs ont montré que le refroidissement après nitruration n'intervenait que très peu dans la redistribution des contraintes résiduelles, que cela soit à partir d'analyses post-mortem ou bien in-situ [BAR92, KHHM95, GHH04].

L'influence du refroidissement après nitruration a donc été vérifiée sur la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurée 10 h à 550 °C. Un calcul de refroidissement est réalisé entre 550

et 25 ° C.

L'incrément de contraintes résiduelles entre 550 et 25 ° C est donné sur la figure 4.29. On observe une contrainte résiduelle maximale de refroidissement de 30 MPa au voisinage de 400  $\mu\text{m}$  de profondeur à comparer avec une contrainte minimale de -150 MPa après une nitruration de 10 h. La couche de diffusion, entre 0 et 200  $\mu\text{m}$  est caractérisée par un incrément nul de contraintes. Le refroidissement n'a donc aucune influence sur la couche de diffusion. Les contraintes résiduelles augmentent en traction entre 200 et 500  $\mu\text{m}$ , pour chuter à la valeur à coeur, de l'ordre de 10 MPa. Entre 200 et 500  $\mu\text{m}$  de profondeur, ces contraintes de traction s'opposent aux contraintes de compression du même ordre de grandeur et issues du traitement de nitruration (figure 4.23).

En conclusion, le refroidissement a très peu d'influence sur le développement et la redistribution des contraintes de nitruration, tout du moins au sein de la couche de diffusion.

#### 4.4.7 Application à l'acier de nuance 33CrMoV12-9

Le modèle de détermination des gradients de contraintes résiduelles est enfin appliqué à une nuance industrielle caractérisée par une composition en éléments chimiques plus complexe que dans le cas de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C. La composition est rappelée dans le tableau 4.2.

Nuance (Spéc. Européenne)	Désignation A&D	Composition (%m.)							
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Al
33CrMoV12-9	GKH	0,318	0,287	0,532	0,09	3	0,83	0,27	0,013

TAB. 4.2 – Composition chimique de la nuance industrielle 33CrMoV12-9.

Les profils expérimentaux d'azote et de carbone sont également utilisés pour les calculs de précipitations et mécaniques. Ce choix est motivé par l'augmentation des problèmes de convergence des calculs thermodynamiques *Thermo-Calc* avec le nombre d'éléments d'alliage. Ces profils sont présentés sur la figure 4.30 [BAR92]. Les évolutions de fraction volumique de chaque phase en fonction de la profondeur sont données par la figure 4.31. Enfin, la fraction volumique totale de précipités en fonction de la profondeur ainsi que le gradient de variation de volume sont présentés sur les figures 4.32 et 4.33.

Ces résultats concordent avec les analyses de contraintes par diffraction des rayons X. En effet, les maximums de fraction volumique de précipités (15,9 %vol.) et de variation de volume (13,6 %) sont trouvés pour une profondeur de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ . Il en résulte un gradient de contraintes résiduelles de compression dont le minimum (-505 MPa) est déterminé à une profondeur de 500  $\mu\text{m}$ . Les contraintes estimées tendent vers les résultats expérimentaux avec un rapport des minimums de contraintes de seulement 1,11. La diminution des contraintes en proche surface est également bien prédite. Cependant, n'ayant à disposition dans cet exemple qu'un seul profil de composition chimique en azote et carbone, il n'est pas possible de caractériser une baisse de la fraction volumique de précipités au cours du traitement.

La prise en compte de la cémentite dans la transformation des carbures de revenu en nitrures a également été réalisée. La fraction volumique équivalente de cémentite pour une transformation complète des carbures est trouvée de l'ordre de 3,75 % à l'aide de *Thermo-Calc*. Les calculs de variation de volume et de contraintes résiduelles donnent alors les résultats des figures 4.34 et 4.35. Les calculs se corrélaient parfaitement aux résultats expérimentaux par diffraction des rayons X.

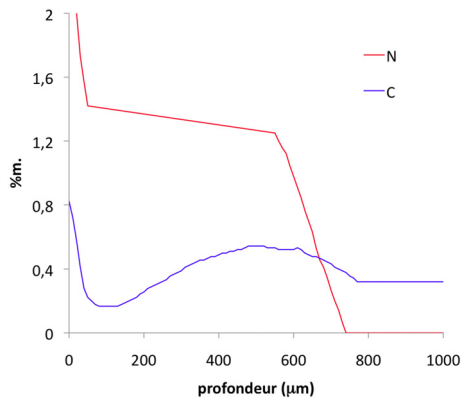


FIG. 4.30 – Profils expérimentaux de concentration en azote et carbone dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560 °C [BAR92].

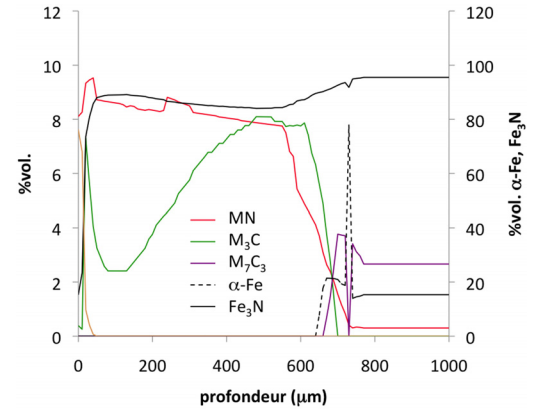


FIG. 4.31 – Profils simulés des fractions volumiques des phases dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560 °C.

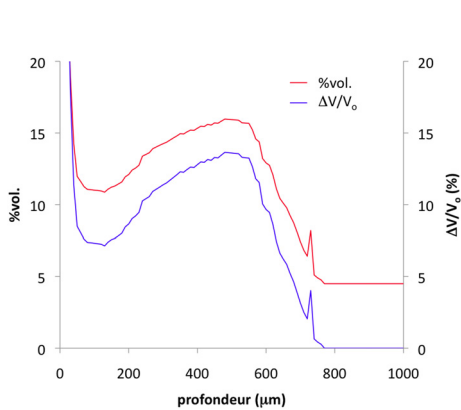


FIG. 4.32 – Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités et de la variation de volume dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560 °C.

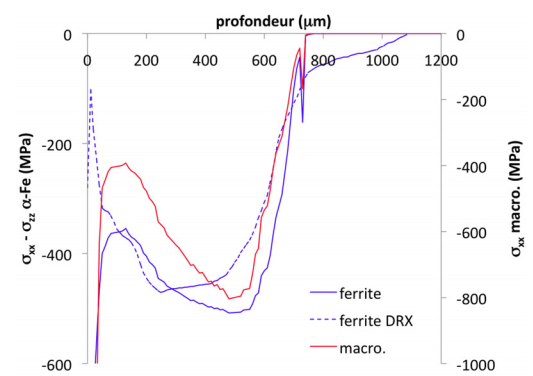


FIG. 4.33 – Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et dans la ferrite dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560 °C. Comparaison avec les analyses de contraintes moyennes de la matrice ferritique par diffraction des rayons X.



La variation de volume maximale est également trouvée de l'ordre de 9 %, soit 4 fois plus que dans le cas de l'alliage synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C à base de 3 %m. de chrome. Il est intéressant de préciser que le rapport des fractions atomiques d'éléments d'alliage en solution solide de substitution dans la matrice ferritique (Cr+V+Mo+Mn) entre ces deux nuances est également proche de 4 (cf. annexe A.1). La genèse des contraintes de compression d'une surface nitrurée est donc directement liée à la répartition des éléments d'alliage entre la solution solide de substitution de la matrice ferritique et les carbures de revenu.

On remarque également la différence des niveaux de contraintes de compression entre les contraintes macroscopiques et moyennes de la matrice ferritique. En outre, des facteurs 1,6 et 1,4 caractérisent ces différences d'échelle de contraintes en fonction de la prise en compte ou non de la dissolution des carbures de revenu. Ces rapports sont proches de celui généralement trouvé expérimentalement pour les couches nitrurées,  $\approx 2$  [BAR92, GOR06]. Le paragraphe précédent sur l'alliage synthétique a montré un résultat complètement différent avec des contraintes similaires entre les échelles microscopiques et macroscopiques. En effet, le développement du modèle mécanique proposé (cf. §4.2.2) implique des contraintes macroscopiques et au sein de la ferrite qui sont similaires si les déformations plastiques de la matrice ferritique sont nulles. Ces deux exemples mettent ainsi en évidence l'importance du renforcement du matériau par la précipitation de nitrures d'éléments d'alliage semi-cohérents nanométriques. Au sein du modèle proposé, ce renforcement se traduit par l'apparition de déformations plastiques au cours du traitement qui accommodent la forte augmentation des déformations volumiques suite à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage comme le montre la figure 4.36.

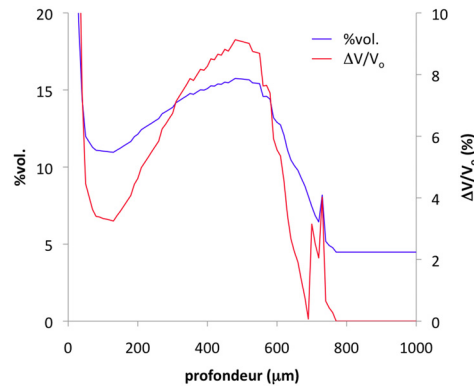


FIG. 4.34 – Profils simulés de la fraction volumique totale de précipités et de la variation de volume dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560°C. Hypothèse de calcul : dissolution des carbures de revenu en cémentite et/ou ferrite.

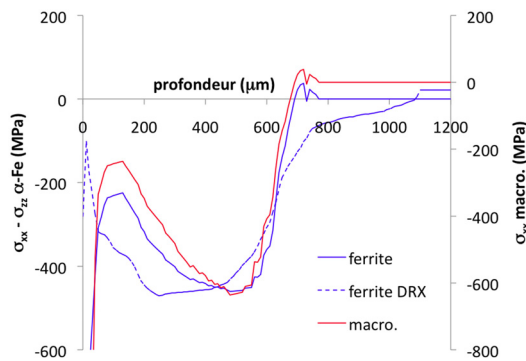


FIG. 4.35 – Profils simulés des contraintes résiduelles macroscopiques et dans la ferrite dans le cas de la nuance industrielle 33CrMoV12-9 nitrurée 96 h à 560°C. Comparaison avec les analyses de contraintes moyennes de la matrice ferritique par diffraction des rayons X. Hypothèse de calcul : dissolution des carbures de revenu en cémentite et/ou ferrite.

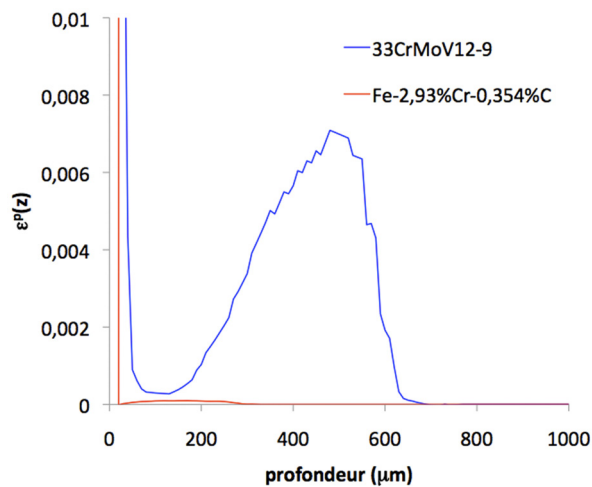


FIG. 4.36 – Profils simulés des déformations plastiques dans le cas des nuances industrielle 33CrMoV12-9 et synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C nitrurées 96 h à 560 °C, et 10 h à 550 °C respectivement.

# La nitruration des aciers : un traitement *thermo-chimico-mécanique*

---

*"Tout pouvoir vient d'une discipline et se corrompt dès qu'on en néglige les contraintes."*  
(Roger Caillois)

(Le bilan de l'étude est schématisé sur la figure 5.1.)

Ce travail a pour objectif l'étude de l'influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés. Suite à l'étude bibliographique, la problématique s'élargit rapidement à l'approfondissement des connaissances sur la genèse des contraintes résiduelles, et sur l'évolution du gradient de contraintes au cours du traitement. De nombreuses lacunes quant aux mécanismes mis en jeu existent encore de nos jours, alors même que le traitement de nitruration est industrialisé depuis plusieurs décennies et destiné principalement aux applications aéronautiques et automobiles. L'étude se place dans le cas de la nitruration gazeuse d'aciers martensitiques. Une description détaillée du traitement de nitruration est présentée et discutée en plusieurs points.

**Définition du traitement de nitruration** : La nitruration est un traitement thermochimique de la surface des aciers, en milieu gazeux dans le cadre de ce travail. Le principe joue de la diffusion d'atomes d'azote afin de provoquer la précipitation de fins nitrures d'éléments d'alliages nanométriques. Une augmentation considérable des propriétés mécaniques est représentée par la tenue en service obtenue.

**Métallurgie d'une surface nitrurée** : une surface nitrurée se caractérise par deux sous-couches dites de « combinaison » d'épaisseur 20 à 40  $\mu\text{m}$  et de « diffusion » caractérisée par une profondeur pouvant atteindre le millimètre.

La couche de combinaison est constituée de nitrures de fer  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ .

La couche de diffusion fait apparaître différents types de précipités ayant des origines différentes. Si l'azote réagit avec les éléments initialement en solution solide de substitution dans la matrice ferritique, on observe la précipitation de nitrures d'éléments d'addition de type  $MN$  semi-cohérents et de taille nanométrique ( $M=\text{Cr}, \text{V}, \text{Mo}, \text{Al} \dots$ ). L'azote ayant une affinité pour les éléments d'alliage plus importante que le carbone, il y a transformation des carbures de revenu de type  $\text{M}_7\text{C}_3/\text{M}_{23}\text{C}_6/\text{VC}$  en nitrures d'éléments d'addition  $MN$  incohérents. Cette transformation s'accompagne d'un relargage de carbone au sein de la matrice, qui diffuse soit vers la surface de la pièce, soit vers le cœur du matériau. De manière générale, le carbone ségrège aux anciens joints de grains d'austénite parallèles à la surface nitrurée.

**Origine du durcissement après nitruration** : Le durcissement après nitruration a pour origine la précipitation de nitrures d'éléments d'alliage semi-cohérents nanométriques. Le durcissement est maximal en surface et diminue en profondeur.

**Origine des contraintes résiduelles de nitruration** : L'origine des contraintes résiduelles de nitruration est tout d'abord définie par la variation de volume qui accompagne la précipitation

au cours de la diffusion des atomes d'azote au sein d'une surface, c'est-à-dire la genèse de déformations volumiques libres de contraintes. Elles s'expliquent par la différence de masse volumique et de coefficient de dilatation thermique des différentes phases présentes. De l'incompatibilité de ces déformations à l'échelle microscopique, suite au gradient de composition, résulte un gradient de déformations macroscopiques. Enfin, un gradient de contraintes résiduelles de nitruration se caractérise par un minimum de contraintes résiduelles de compression, une étendue de champ de contraintes ainsi que par une contrainte en proche surface.

**Évolutions métallurgique et microstructurale** : la caractérisation expérimentale a mis en évidence les modifications thermo-chimiques ayant lieu au cours du traitement. Une redistribution de la fraction de cémentite prend place au sein de la surface nitrurée mais également en fonction du temps de traitement (précipitation, dissolution). Des carbures de revenu résiduels ont été observés au voisinage du maximum de contraintes résiduelles. Ces résultats présument d'importantes évolutions thermo-chimiques au cours de la nitruration. Le développement d'un modèle associé aux caractérisations expérimentales permet d'approfondir les connaissances vis à vis des phénomènes qui définissent la genèse et distribution des propriétés mécaniques au cours du traitement de nitruration.

- **La diffusion d'azote et de carbone** : Le phénomène de diffusion est, par définition du traitement, la base pour la compréhension de tout processus ayant lieu au cours de la nitruration.

La diffusion de l'azote est en régime forcé, avec un flux ou une concentration constante en surface du matériau. Le gradient de potentiel chimique en fonction de la profondeur est la principale force de diffusion (figure 5.1.a). La diffusion du carbone réside en grande partie de sa dépendance au flux d'azote au cours du traitement. Une redistribution du carbone est observée avec une décarburation en proche surface et un enrichissement au voisinage du front de diffusion d'azote (figure 5.1.b).

Du fait de la présence initiale de carbures de revenu et de leur transformation au cours de la nitruration, la modélisation de la diffusion a été simplifiée en considérant l'équilibre thermodynamique. Le modèle utilise une précipitation dictée par la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique à l'équilibre thermodynamique et correspond à un modèle de diffusion interne. Ainsi un front de diffusion abrupt est obtenu, peu représentatif de la distribution plus étendue observée expérimentalement (profil en pointillé sur les figures 5.1.a et 5.1.b). La comparaison des profils simulés et expérimentaux amène à discuter de la Thermodynamique des Processus Irréversibles. Elle a pour objectif d'établir les liens entre les flux de matière et les forces qui les engendrent. Plusieurs facteurs jouent ainsi un rôle sur la diffusion hors-équilibre :

- la principale force se définit par le **gradient de potentiel chimique**  $J_{\mu_N}$  d'azote et  $J_{\mu_C}$  de carbone dans la matrice ferritique, siège de la diffusion. Plus on s'éloigne de la surface, plus le potentiel chimique de ces éléments est faible ( $< 0$ ).
- un deuxième facteur est la **cinétique de précipitation** vis à vis de la cinétique de diffusion. La transformation des carbures de revenu en nitrides MN n'est pas instantanée. Les observations expérimentales mettent en évidence la présence de carbures de revenu résiduels en début de couche de diffusion après un traitement de 10 h à 550 °C de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C. Une force de transport ( $J_{MC \rightarrow MN}$ ) est ainsi générée en fonction de l'état d'avancement de la transformation des carbures. La différence de profondeur du front de diffusion pour des traitements de 100 h à 500 et 520 par rapport à un traitement à 550 °C montre en effet une diffusion plus importante lorsque tous les carbures de revenu ont été consommés en proche surface à 550 °C.

- le développement des équations de flux de matière montre que la diffusion d'un élément dépend également des **effets croisés**, c'est-à-dire de l'interaction entre les différentes forces qui engendrent un flux de matière. Ainsi le gradient de potentiel chimique  $J_{\mu_N}$  d'azote active la diffusion des atomes de carbone, notamment au front de diffusion où la différence de potentiel chimique en fonction de la profondeur est la plus importante. Dans une moindre mesure, du fait de la faible variation de composition en carbone en fonction de la profondeur, il en va de même de l'activation de la diffusion d'azote par le gradient de potentiel chimique  $J_{\mu_C}$  de carbone.
  
- une force de transport est également issue du **gradient de contraintes résiduelles** qui se développe au cours du traitement. En effet, on constate une diminution de la diffusion lorsqu'une surface nitrurée est initialement soumise à une contrainte de compression. De plus, au cours du traitement, du fait du gradient de contraintes résiduelles de compression qui se développe, la proche surface est soumise à un flux  $J_\sigma$  s'opposant à celui de l'azote tandis que le gradient de contraintes en fin de couche de diffusion participe aux transports de matière. Le niveau et le gradient des contraintes résiduelles de compression entraînent des effets croisés sur le flux d'azote, qui lui a donné naissance. La comparaison des profils de concentration en carbone des nuances synthétiques Fe-2,93%Cr-0,354%C et industrielles 33CrMoV12-9, pour des conditions de nitruration similaires, montre ainsi une diminution de la profondeur à laquelle se trouve l'enrichissement en carbone par rapport à la profondeur du front de diffusion, l'alliage industriel ayant un niveau de contraintes résiduelles 3 fois supérieurs à celui de l'alliage synthétique.
  
- les *courts-circuits* et *chemins préférentiels de diffusion* sont par définition des obstacles ou des zones d'activation de la diffusion. Ils sont de natures multiples dans le cas de la nitruration. Tout d'abord, les **jointes de grains** sont des chemins naturels de diffusion, caractérisés par la ségrégation du carbone par précipitation de cémentite au sein de la couche de diffusion. Ils sont par ailleurs responsables de la décarburation de la surface pour des temps de traitement long. En effet, la transformation des carbures résiduels s'opèrent tardivement alors que la fraction d'azote en proche surface a quasiment atteint son maximum et, est quasi-constante en fonction de la profondeur. La diffusion de l'azote s'effectue alors principalement aux jointes de grains et par effets croisés, la diffusion du carbone vers le matériau à cœur est activée aux jointes de grains.  
De plus, la **triaxialité des contraintes** induit des courts-circuits de diffusion. Cet effet est principalement mis en évidence par la diffusion du carbone. En effet, au sein de la couche de diffusion, celui-ci ségrège sous forme de cémentite aux jointes de grains parallèles à la surface de nitruration, c'est-à-dire en fonction de l'état plan de contraintes résiduelles macroscopiques ( $\hat{\sigma}_{xx} = \hat{\sigma}_{yy} \neq 0$  et  $\hat{\sigma}_{zz} = 0$ ).
  
- le point précédent implique des **effets d'échelle** sur la diffusion. La diffusion du carbone aux jointes de grains, activée à long terme par la diffusion de l'azote majoritairement aux jointes de grains, est un effet du gradient de potentiel chimique à l'échelle microscopique. D'un point de vue macroscopique, la fraction d'azote en surface n'évolue que très peu à long terme. Il en résulte des gradients de potentiel chimique d'azote et de carbone proche de zéro et par conséquent une diffusion macroscopique négligeable en surface. De plus, de manière analogue à la mécanique des matériaux hétérogènes, la bibliographie indique qu'une distribution de secondes phases au sein d'une matrice siège de la diffusion nécessite de modifier l'expression du coefficient de diffusion. Le flux de matière est en effet différent d'un point de vue spatiale suivant qu'on considère une échelle microscopique avec des précipités caractérisés par une morphologie et une distribution discrète, et une échelle macroscopique avec une phase précipité représentée en un seul point du système. Enfin, de manière générale, les gradients de contraintes résiduelles macroscopiques et à

l'échelle des phases étant différents, les phénomènes de diffusion seront nécessairement décrits de manière différents suivant qu'on se place à l'échelle macroscopique ou de la phase.

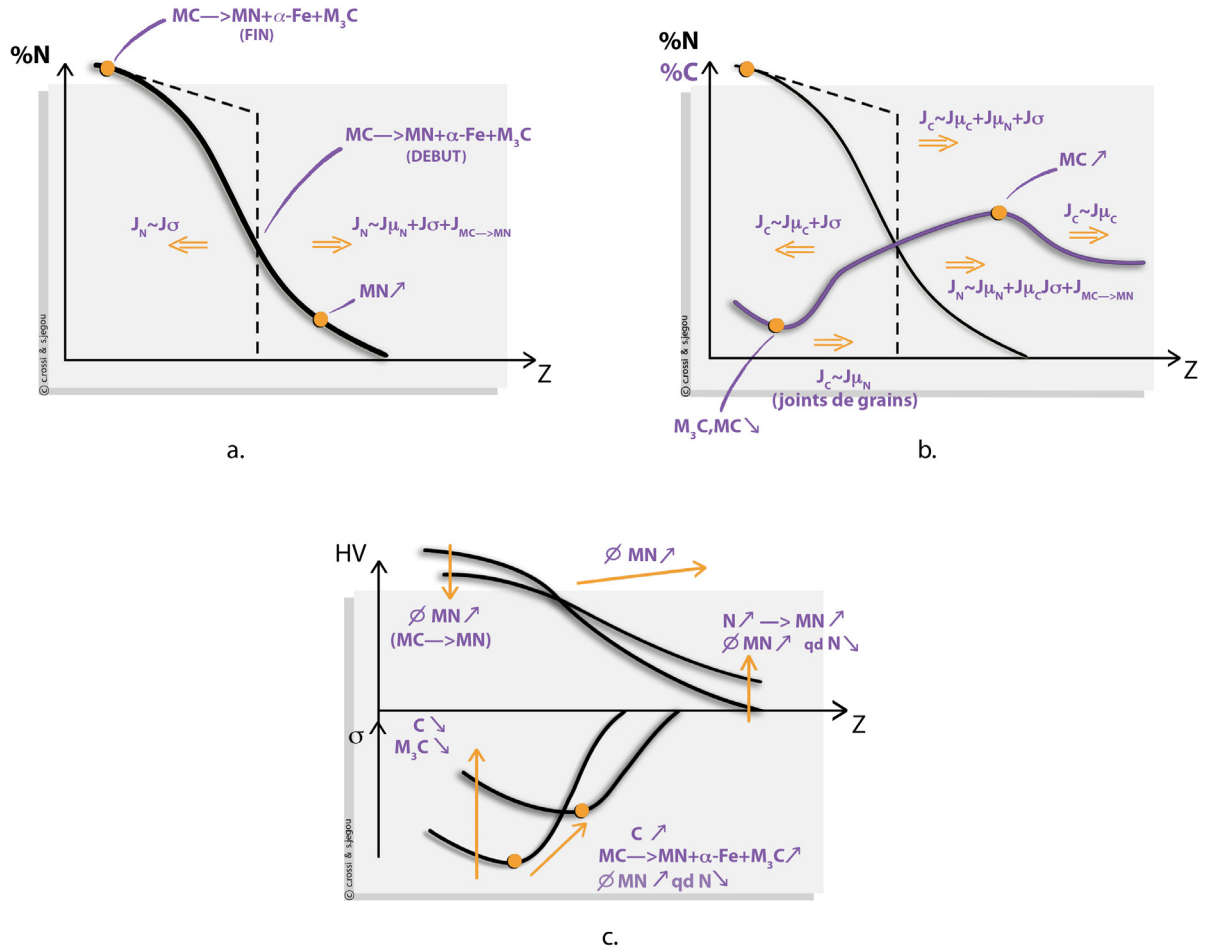


FIG. 5.1 – Schématisation de l'évolution des profils de concentration en azote et carbone, des filiations de dureté et enfin des contraintes résiduelles en fonction de la concentration en azote et de carbone, de l'évolution de la fraction de nitrures et de carbures. Mise en évidence des différents flux activant la diffusion :  $J_{\mu_N}$  le flux du au gradient de potentiel chimique d'azote,  $J_{\mu_C}$  le flux du au gradient de potentiel chimique de carbone,  $J_{MC \rightarrow MN}$  le flux du à une transformation de carbures,  $J_\sigma$  le flux du à au gradient de contraintes résiduelles,  $\varnothing$  la taille des nitrures MN.

- **Précipitation et transformation de phases** : Les observations expérimentales associées aux résultats de la modélisation permettent de préciser les différentes transformations de phase qui ont lieu au cours du traitement de nitruration d'un acier :
  - la **transformation des carbures de revenu** en nitrures est beaucoup plus complexe puisqu'elle s'accompagne d'une **dissolution** en cémentite et/ou ferrite suivant qu'ils s'agissent de carbures inter- ou intragranulaires. L'observation de ces carbures au voisinage du maximum de contraintes résiduelles après un traitement de 10 h à 550 °C de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C suggère une cinétique de transformation plus lente que celle de la diffusion des atomes d'azote.
  - la diminution du niveau de dureté en proche surface après une nitruration de 100 h à 550 °C suggère une activation des phénomènes de **coalescence de précipités**, alors que le niveau de dureté en proche surface est inchangé pour des nitrurations de 100 h à 500 et 520°C. La comparaison des profondeurs auxquelles se trouvent le front de diffusion en fonction de la température montre que la diffusion des atomes augmente considérablement entre 520 et 550 °C,  $(z^{550} - z^{520})_{\%m.N=0} = 240 \mu\text{m}$ , par rapport à l'augmentation entre 500 et 520 °C,  $(z^{520} - z^{500})_{\%m.N=0} = 100 \mu\text{m}$ . La coalescence des précipités s'explique par la **transformation complète** des carbures de revenu. Le chrome présent en surface a totalement réagi avec les atomes d'azote. La théorie de *germination-croissance-coalescence* indique que le processus de coalescence des précipités est activé au détriment de la germination-croissance.
  - il s'en suit une relative **stabilité** de la précipitation des **nitrures** tant que des **carbures** résiduelles sont **présents**. En effet, les filiations de dureté évoluent peu en proche surface entre 10 et 100 h de nitruration à 500 et 520 °C ainsi qu'entre 10 et 50 h à 550 °C.
  - la précipitation de la **cémentite** aux anciens joints de grains d'austénite **varie** en fonction de la **profondeur** ainsi qu'**au cours du traitement**, notamment en proche surface. En effet, du fait de la décarburation et de la diffusion des atomes de carbone par effet croisés avec la diffusion d'azote, la fraction volumique de carbures diminue en surface et augmente en profondeur au cours du traitement. Aussi la diffusion d'azote se déroulant majoritairement aux joints de grains avec le temps, l'enrichissement en azote qui en résulte modifie les équilibres thermodynamiques locaux et peut aboutir à la transformation de la cémentite en nitrures de fer.
  - la diffusion du carbone en avant du front de diffusion engendre un **enrichissement en carbone**. Il se caractérise par l'**augmentation** de la fraction volumique de **carbures de revenu** après une nitruration de 100 h à 550 °C pour la nuance Fe-2,93%Cr-0,354%C. Les éléments d'alliage en solution solide dans la matrice ferritique sont par conséquent consommés. La fraction de nitrures issus de la précipitation de ces éléments en solution solide diminue donc en profondeur avec le temps de nitruration.

Finalement, dans le cas de la nitruration, à partir des résultats expérimentaux et de la théorie classique de *germination-croissance-coalescence*, on peut en déduire les séquences suivantes de **précipitation des nitrures** :

- dans le cas des nitrures semi-cohérents issus de la solution solide de substitution des éléments d'addition dans la matrice, la croissance est limitée par la diffusion des éléments d'alliage. Tant que cette fraction d'éléments d'alliage en solution solide dans la matrice est non nulle, il y a germination et croissance des nitrures.
- dans le cas de la transformation des carbures en nitrures, la croissance des nitrures

incohérents et dissolution des carbures sont ici limitées par la diffusion des atomes d'azote à l'interface précipité/matrice. L'azote étant en régime de diffusion forcée par définition du traitement de nitruration, et ayant une affinité plus importante pour les éléments d'alliages présents en solutions solide dans la matrice, les cinétiques de croissance/dissolution des nitrures et carbures sont réduites.

- lorsque tout les éléments d'alliage en solution solide sont consommés par l'azote, l'équation de coalescence s'applique à la précipitation semi-cohérente. Cependant, dans ce cas, il s'agit de l'affinité des atomes d'azote pour les éléments d'alliage restant au sein des carbures qui limite le processus de coalescence. Ce processus est d'autant plus ralenti que la diffusion des atomes d'azote aux interfaces carbures/matrice reste toujours limitée par le régime de diffusion forcée des atomes d'azote.

- **L'excès d'azote** : Le surplus d'azote présent après nitruration est toujours sujet à discussions. Une première hypothèse suggère une augmentation de la limite de solubilité d'azote dans la matrice ferritique au voisinage des nitrures d'éléments d'alliage. Du fait de la différence de paramètres de maille entre précipités et matrice ferritique et en supposant des déformations élastiques, une distorsion du réseau de la ferrite tend à augmenter de manière locale la limite de solubilité des atomes azotes en insertion. Une deuxième hypothèse suppose une substitution des éléments d'addition par des atomes de fer au sein des nitrures MN. La fraction d'azote qui précipite en surface augmente donc par rapport à l'unique réaction de l'azote avec les éléments d'alliage. Ces deux hypothèses sont appuyées par des observations expérimentales.

Cependant, l'hypothèse d'augmentation de la limite de solubilité ne s'accorde pas avec la variation de volume qui accompagne la précipitation et qui engendre une mise en compression importante de la matrice ferritique au voisinage des précipités.

Les différences entre les profils de concentration d'azote obtenus par le modèle proposé de diffusion/précipitation à partir de l'équilibre thermodynamique, et les profils expérimentaux expliquent l'excès d'azote par la substitution de fer au sein des nitrures couplé à la cinétique de transformation des carbures en nitrures plus lente que celle de diffusion. Ainsi, plus on s'approche de la surface du matériau, plus la surface tend vers l'équilibre thermodynamique. Le modèle proposé associé aux observations expérimentales tend vers un **excès d'azote** au sein des couches nitrurées par **substitution** des éléments d'addition des nitrures MN **par des atomes de fer**.

- **Évolution du durcissement** : Le durcissement, issu de la précipitation de nitrures MN nanométriques semi-cohérents, est maximal en surface et diminue lorsqu'on s'éloigne de la surface (figure 5.1.c). Cette évolution est en accord avec l'évolution de la concentration en azote qui diminue avec la profondeur, et donc avec la diminution de la fraction volumique de nitrures MN. Elle est également en accord avec l'augmentation du diamètre équivalent des précipités avec la profondeur. Cette augmentation s'explique par la diminution du flux d'azote lorsqu'on s'approche du matériau à cœur, entraînant une activation du phénomène de croissance/coalescence plutôt que de germination de précipités.

La taille des nitrures au sein des aciers de nitruration est stabilisée par la présence des carbures de revenu. Une diminution de durcissement apparaît par activation du phénomène de coalescence suite à la transformation complète des carbures de revenu, c'est-à-dire suite à la consommation totale des éléments d'alliage.

Le rôle sur l'évolution des contraintes résiduelles n'est pas évident. Ainsi dans le cas de la nuance synthétique Fe-2,93%Cr-0,354%C, après 100 h de traitement, une baisse du durcissement est observée jusqu'à une profondeur de 400  $\mu\text{m}$ . Cependant, un chargement apparaît en proche surface jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  de profondeur avec une remise en compression



de la surface. Entre 100 et 400  $\mu\text{m}$  de profondeur, lorsque l'augmentation des contraintes de compression est minimale, la baisse du durcissement est maximale. Dans ce cas, les évolutions thermo-chimiques sont prépondérantes sur les évolutions microstructurales.

Dans le cas des alliages industriels, la précipitation est beaucoup plus stable du fait de la fraction importante d'éléments d'alliage, ce qui limite le phénomène de relaxation par coalescence.

Le renforcement de la surface par la précipitation de secondes phases doit être prise en compte au travers de la loi de comportement du matériau, de l'évolution de la limite d'élasticité et de la résistance mécanique suivant qu'on réalise un calcul par un modèle macroscopique ou à l'échelle de la phase par un modèle de transition d'échelle. Le modèle mécanique de transition d'échelle proposé tient compte de ce renforcement au travers des déformations plastiques du matériau, nécessaires afin d'accommoder les déformations volumiques accompagnant la précipitation.

- **Évolution des contraintes résiduelles** : L'évolution du gradient de contraintes résiduelles de compression découle des modifications thermo-chimiques décrites ci-dessus. Ainsi une surface nitrurée se caractérise par une succession de chargements et déchargements volumiques qui conduisent à la diminution des contraintes résiduelles, en proche surface notamment (figure 5.1.c). Afin de simplifier, il est utile d'avoir en tête la masse volumique de chacune des phases pour chaque transformation de phases (figure 5.2).
  - La précipitation des nitrures MN à partir des éléments d'alliage de la solution solide engendre la variation de volume maximale. En effet, on considère dans ce cas qu'un volume de ferrite est remplacé par un volume de nitrures.
  - La transformation des carbures en nitrures s'accompagne à la fois d'une variation de volume positive et d'une déformation volumique négative suite à la dissolution en cémentite ou ferrite. Les résultats du modèle mécanique développé permettent de conclure, de manière générale, à une augmentation du niveau de contraintes résiduelles de compression.
  - Par ailleurs, l'enrichissement en carbone en avant du front de diffusion entraîne une augmentation de la fraction volumique de carbures de revenu par consommation des éléments d'alliage en solution solide. Ainsi le rapport entre la transformation qui engendre le maximum de déformations volumiques (précipitation semi-cohérente) et celle qui en donne le moins (transformation des carbures) évolue au cours du traitement. Cet enrichissement en carbone conduit alors à une augmentation du minimum de contraintes résiduelles de compression au cours du traitement.
  - la décarburation superficielle a pour conséquence une diminution de la fraction volumique de précipités. Il s'en suit une baisse du chargement volumique et donc une relaxation des contraintes superficielles.
  - la transformation de cémentite en nitrures de fer aux joints de grains à l'interface entre les couche de combinaison et de diffusion engendre d'après la figure 5.2 des déformations volumiques positives. Une remise en compression de la surface apparaît alors.
- **Relaxation des contraintes par fluage** : les observations expérimentales et les résultats de la simulation montrent que la relaxation des contraintes superficielles par un mécanisme de fluage au cours du traitement ne semble pas correcte d'un point de vue physique. Il apparaît cependant que, d'un point de vue simulation du gradient de contraintes

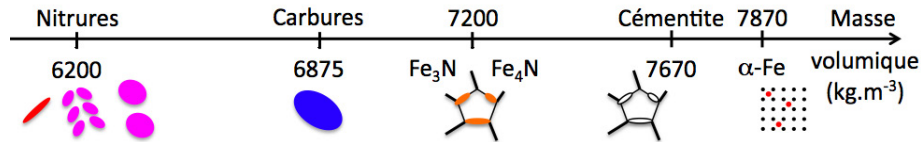


FIG. 5.2 – Masses volumiques des différentes phases présentes au cours du traitement de nitruration. La variation de volume accompagnant un type de précipitation évolue en sens inverse des masses volumiques.

résiduelles, si les évolutions thermo-chimiques de la surface ne sont pas connues, la relaxation des contraintes résiduelles peut être reproduite à partir d'un mécanisme de fluage thermiquement activé. Ce type de modèle nécessite alors une étude phénoménologique afin de déterminer la loi de fluage propre à chaque matériau en fonction des paramètres de nitruration. Le modèle présenté dans cette étude ne considère pas de fluage.

- **Le refroidissement** : Le refroidissement n'a que très peu d'influence sur le gradient de contraintes résiduelles de la couche de diffusion. Une augmentation négligeable des contraintes résiduelles de compression de la couche de diffusion est obtenue.

**Les éléments d'alliage** : De manière générale, l'apport des éléments d'alliage se traduit par une augmentation de l'enrichissement en azote. Du fait de l'activité accrue de l'azote en proche surface, la diffusion des atomes d'azote diminue avec la fraction d'éléments d'addition. Il en résulte une profondeur efficace de nitruration plus faible. La fraction volumique de nitrures MN augmentant avec la fraction d'éléments d'alliage et d'azote, le durcissement superficiel augmente et les contraintes résiduelles sont d'autant plus importantes.

L'effet est donc positif en terme de niveau de durcissement superficiel et contraintes de compression, c'est-à-dire en termes d'augmentation des propriétés mécaniques. Cependant, l'effet est négatif lorsqu'on recherche un gain en production ou une augmentation de la profondeur efficace de nitruration tout en désirant des propriétés mécaniques importantes.

A partir de l'approfondissement de la description du traitement de nitruration ci-dessus, il est possible d'approfondir l'influence des éléments d'alliage de la manière suivante :

- comme la diffusion des atomes d'azote en fonction de la profondeur diminue avec une augmentation de la fraction d'éléments d'alliage, la transformation des carbures de revenu en nitrures est plus importante. En effet, la fraction d'azote diffusant à l'interface carbure/matrice va augmenter d'autant plus que l'activité de l'azote en proche surface augmente.
- le relargage de carbone au sein de la matrice augmente et la diffusion du carbone aux joints de grains augmente.
- la diffusion d'azote étant moins importante, l'effet croisé sur le carbone et par conséquent la diffusion du carbone diminuent.
- les contraintes résiduelles augmentent avec la fraction d'éléments d'alliage, l'effet croisé sur la diffusion d'azote et de carbone augmente. La diffusion en surface diminue, notamment dans le cas du carbone qui n'est pas soumis à une diffusion forcée.

- les courts-circuits de diffusion engendrés par l'état plan de contraintes sont activés du fait de contraintes résiduelles plus importantes. Le carbone ségrège d'autant plus sous forme de cémentite aux joints de grains au voisinage du minimum de contraintes de compression.
- la profondeur correspondant à l'enrichissement en carbone diminue également par rapport au front de diffusion d'azote. Il s'en suit une baisse de l'enrichissement en avant du front de diffusion au sein du matériau à cœur. Par conséquent, le rapport entre éléments en solution solide et au sein des carbures de revenu est peu modifié au cours du traitement. Les contraintes résiduelles sont ainsi plus difficilement relaxées au cours de la nitruration.

La bibliographie ainsi que les résultats expérimentaux de l'étude sur alliages industriels et synthétiques montrent que ce sont les éléments *chrome* et *aluminium* qui apportent un bénéfice non négligeable aux propriétés caractéristiques de la nitruration que cela soit l'enrichissement en azote, le surplus de durcissement après traitement ou encore le gradient et niveau de contraintes résiduelles de compression. Le vanadium, molybdène et manganèse ont peu d'influence sur les propriétés.

En effet, le vanadium engendre par exemple la précipitation de carbonitrides de vanadium quasi identiques en taille, position au sein de la matrice et morphologie, aux carbures de vanadium initiaux. De plus, le nitrure de vanadium possède une masse volumique ( $6085 \text{ kg.m}^{-3}$ ) plus élevée que le carbure qui lui donne naissance ( $5260 \text{ kg.m}^{-3}$ ). La transformation s'accompagne donc d'une variation de volume négative et de contraintes résiduelles de traction. Son effet est cependant bénéfique s'il participe à augmenter le rapport entre éléments en solution solide et au sein des carbures. En effet, la précipitation de nitrures durcissants et générant d'importantes déformations volumiques augmente dans ce cas.

Les éléments ayant le plus d'influence sur les caractéristiques de nitruration sont le chrome et l'aluminium. Le chrome est en effet relativement nitrurigène. Il est intéressant de chercher à augmenter sa fraction en solution solide afin de maximiser le durcissement ainsi que les contraintes résiduelles par précipitation de nitrures semi-cohérents.

Des augmentations du durcissement superficiel et des contraintes résiduelles sont observées dès que de l'aluminium est ajouté à la composition initiale. L'aluminium apporte un affinement de la précipitation et une augmentation des déformations volumiques. Ceci est à attribuer aux propriétés atomiques de cet élément qui d'une part ne participe nullement à la précipitation des carbures de revenu, et qui d'autre part donne naissance à des nitrures  $\text{AlN}$  de masse volumique beaucoup plus faible ( $4200 \text{ kg.m}^{-3}$ ) que les nitrures de chrome par exemple ( $6200 \text{ kg.m}^{-3}$ ). Ainsi remplacer des atomes de chrome par des atomes d'aluminium en proportion appropriée permet d'afficher des propriétés de nitruration identiques voir meilleures qu'en l'absence d'aluminium. Dans de bonnes proportions, il peut également engendrer un gain de production en augmentant les profondeurs efficaces de nitruration atteintes. Ceci est attribué à la diminution de la fraction d'éléments d'alliage de manière globale.

Cependant, si la fraction initiale de carbures de revenu (teneur en carbone) n'est pas maîtrisée, les propriétés du matériau à cœur sont susceptibles de diminuer se caractérisant par une perte de la tenue en service par exemple. La stabilité des nitrures vis-à-vis du phénomène de coalescence peut également diminuer et ainsi engendrer une perte de durcissement et une relaxation des contraintes résiduelles d'autant plus vite au cours du traitement, notamment en proche surface.

***Influence des conditions de traitement ( $T$ ,  $t$  et  $K_N$ )*** : Les conditions de traitements ont comme principal effet d'activer tous les processus d'écrits jusqu'ici : activation de la diffusion, des transformations, de la croissance-coalescence.

***Influence de la température de revenu avant nitruration*** : la température de revenu avant nitruration n'aura d'influence que si le rapport entre éléments en solution solide et au sein des carbures, ou si la distribution en taille des précipités sont modifiés. Les analyses réalisées lors de cette étude n'ont conclu qu'à une modification de la taille initiale des précipités lorsque la température de revenu diminue. Il en résulte une augmentation du durcissement à cœur et une augmentation du durcissement sur toute la couche de diffusion attribué à un affinement de la précipitation. Cet affinement vient de la diminution de la taille des carbures initiaux qui donnent naissance à des nitrures de taille plus faible lors du traitement. Une augmentation de la profondeur efficace de nitruration est également observée. Elle est due à l'augmentation du niveau de dureté sur toute l'épaisseur de la couche nitrurée. Les contraintes résiduelles n'étant que très peu affectées par la différence de température de revenu dans ce cas, aucune différence dans les modifications thermo-chimiques au cours du traitement ne se caractérise.

***Différences avec les alliages binaires*** : La différence entre les alliages binaires et les aciers s'explique simplement par la présence de carbone. Cet élément modifie à la fois l'état initial du matériau à cœur, et à la fois les processus de diffusion et précipitation au cours du traitement. Il en résulte que les alliages binaires sont facilement décrits par une évolution de leur microstructure. Puisqu'aucun phénomène ne limitent la diffusion des atomes d'azote à l'interface précipité/matrice au sein des alliages binaires, la croissance/coalescence des nitrures d'éléments d'alliage est rapidement activée au cours du traitement, entraînant une relaxation des propriétés mécaniques.

# Conclusion et perspectives

---

Cette étude a permis d'approfondir les connaissances sur la genèse et la distribution des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés. Elles ont pour origine les incompatibilités de déformations volumiques qui accompagnent la précipitation. Ces déformations sont directement liées aux cinétiques de diffusion-précipitation au cours du traitement :

- précipitation des nitrures d'éléments d'alliage à partir de la solution solide de substitution de la matrice ferritique ;
- transformation des carbures en nitrures qui s'accompagne d'une dissolution intragranulaire en ferrite et d'une transformation intergranulaire en cémentite ;
- décarburation de la surface ;
- enrichissement en carbone au front de diffusion.

Un modèle thermo-chimico-mécanique du traitement de nitruration est proposé tel que :

- l'équilibre thermodynamique soit suffisant à la description du système, en accord avec les hypothèses du modèle mécanique de transition d'échelle ;
- le calcul proposé de la variation de volume ne tient compte que des fractions volumiques de phases déterminées à l'équilibre thermodynamique ainsi que des séquences de précipitation ;
- un modèle micromécanique de transition d'échelle de type auto-cohérent détermine les contraintes résiduelles à l'échelle macroscopique mais aussi de la phase.

Une séquence de précipitation des nitrures d'éléments d'alliage est ainsi proposée. La stabilité de cette précipitation au cours du traitement dépend directement de la fraction initiale de carbures et des cinétiques de diffusion des atomes d'azote aux interfaces carbures/matrice.

L'influence des éléments d'addition est alors approfondie. Outre leur rôle sur la fraction de nitrures durcissants, leur répartition initiale entre la solution solide de substitution et les carbures de revenu est essentielle dans la redistribution des propriétés, notamment dans la redistribution des contraintes résiduelles de compression. De manière générale, il apparaît intéressant d'ajuster le rapport entre la fraction d'éléments carburigènes (chrome) et non carburigènes de faible masse molaire (aluminium) afin de favoriser la diffusion des atomes d'azote tout en assurant le durcissement et la mise en compression de la surface nitrurée. Des éléments carburigènes comme le vanadium ou le molybdène sont également intéressants si ils permettent d'augmenter la fraction d'éléments d'addition en solution solide dans la matrice.

Les perspectives expérimentales à donner à ce travail sont :

- une étude des cinétiques de précipitation sous diffusion (nitrures semi-cohérents, transformation des carbures de revenu) à l'aide d'un modèle multi-classes de germination-croissance-coalescence par exemple [MG05, PDAR08] ;

- une caractérisation expérimentale de la précipitation en fonction de la profondeur au cours de la nitruration. Des analyses par diffraction des rayons X en petits angles sur Grands Instruments seraient particulièrement adaptées, en se focalisant sur des profondeurs caractéristiques des couches nitrurées : interface entre les couches de combinaison et de diffusion, profondeurs autour du maximum de contraintes et enfin de part et d'autre du front de diffusion d'azote.
- une étude de la composition chimique des nitrures d'éléments d'alliage afin de fixer l'origine de l'excès d'azote. Des analyses en Sonde Atomique Tomographique couplées à des analyses sur répliques extractives par Microscopie Électronique en Transmission seraient parfaitement complémentaires pour caractériser la composition chimique des nitrures d'éléments d'addition de taille nanométrique.

D'un point de vue modélisation, les perspectives sont principalement de développer les aspects cinétiques de chaque partie du modèle, que cela soit :

- la partie diffusion afin de tenir compte des effets croisés sur la diffusion du carbone comme par exemple l'effet du gradient de potentiel chimique d'azote ou des contraintes résiduelles ;
- la partie précipitation afin de tenir compte des cinétiques de précipitation, notamment celles des carbures de revenu, ou encore afin de partitionner la variation de volume en fonction de la nature des transformations de phase ;
- la partie mécanique en adaptant le modèle à un logiciel de calcul par éléments finis afin d'approfondir l'influence de la géométrie d'une pièce sur l'évolution de l'état de contraintes résiduelles au cours du traitement.

## A.1 Calculs thermodynamiques

Les calculs thermodynamiques ont été réalisés avec les conditions suivantes sous *ThermoCalc* :

- version *R* (TCR) ;
- base de données généraliste *SSOL2* ;
- un nombre de mole du système égal à 1 ;
- une pression de  $10^5$  Pa ;

### A.1.1 Nuances industrielles

La composition des nuances industrielles est rappelée dans le tableau A.1 et leurs traitements dans le tableau A.2.

Nuance (Spéc. Européenne)	Désignation A&D	Composition (%m.)							
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Al
34CrMo4	F65	0,345	0,242	0,763	0,07	1,08	0,22		0,003
32CrMoV5	GKP	0,329	0,149	0,602	0,74	1,39	1,18	0,3	0,189
32CrMoAl7-10	LK5	0,311	0,33	0,56	0,13	1,73	0,3		0,94
31CrMo12	GK3	0,288	0,262	0,506	0,26	2,94	0,41	0,05	0,01
33CrMoV12-9	GKH	0,318	0,287	0,532	0,09	3	0,83	0,27	0,013
40CrMoV13-9	GH4	0,393	0,277	0,597	0,07	3,31	0,91	0,19	

TAB. A.1 – Composition chimique des nuances industrielles de l'étude.

Nuance	étude 1			étude 2	
	Température de revenu (°C)	Nitruration	Revenu post-nitruration	Températures de revenu (°C)	Nitruration ( $K_N^A$ et $K_N^B$ )
34CrMo4	590-675	520 °C 48h	420 °C 192h (sauf 32CrMoV5)	-	-
32CrMoV5	675			590/620	520 °C - 120 h
32CrMoAl7-10	620-680			-	-
31CrMo12				-	-
33CrMoV12-9				590/620	520 °C - 120 h
40CrMoV13-9	660	-	-		

TAB. A.2 – Traitements d'élaboration, de nitruration et de revenu post-nitruration des nuances industrielles du tableau A.1.

**34CrMo4** à  $T_{rev} = 625^{\circ}\text{C}$  (tableau A.3) :

	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{M}_3\text{C}$	$\text{M}_7\text{C}_3$	$\text{M}_{23}\text{C}_6$
%mol.	94,00	3,67	1,77	0,56
%m.	95,16	2,98	1,37	0,49
%at. Fe	98,66	59,26	34,99	56,15
%at. C	0,02	25	30,00	20,69
%at. Cr	0,26	9,90	25,11	16,24
%at. Mo	0,04	0,21	2,24	6,77
%at. Mn	0,45	5,62	7,66	0,15
%at. Si	0,50	0,00	0,00	0,00
%at. Ni	0,07	0,01	0,00	0,00

TAB. A.3 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance 34CrMo4 revenue à  $625^{\circ}\text{C}$ . La composition chimique correspond à celle du tableau A.1

**31CrMo12** à  $T_{rev} = 650^{\circ}\text{C}$  (tableau A.4) :

	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{M}_7\text{C}_3$	$\text{M}_{23}\text{C}_6$
%mol.	94,63	3,32	2,05
%m.	95,72	2,48	1,80
%at. Fe	97,66	20,08	40,13
%at. C	0,01	30	20,69
%at. Cr	1,01	45,33	32,08
%at. V	0,01	1,33	0,00
%at. Mo	0,07	0,66	7,02
%at. Mn	0,44	2,59	0,07
%at. Si	0,54	0,00	0,00
%at. Ni	0,26	0,01	0,01

TAB. A.4 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance 31CrMo12 revenue à  $650^{\circ}\text{C}$ . La composition chimique correspond à celle du tableau A.1

**33CrMoV12-9** à  $T_{rev} = 660^{\circ}\text{C}$  (tableau A.5) :

	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{M}_{23}\text{C}_6$	$\text{M}_7\text{C}_3$	VC
%mol.	94,07	4,60	0,74	0,59
%m.	95,02	4,04	0,55	0,39
%at. Fe	97,35	37,13	17,74	0,03
%at. C	0,01	20,69	30	47,21
%at. Cr	1,29	34,89	46,78	1,88
%at. V	0,03	0,00	2,47	42,20
%at. Mo	0,09	7,22	0,62	8,65
%at. Mn	0,54	0,07	2,39	0,03
%at. Si	0,60	0,00	0,00	0,00
%at. Ni	0,09	0,00	0,00	0,00

TAB. A.5 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 revenue à  $660^{\circ}\text{C}$ . La composition chimique correspond à celle du tableau A.1



**40CrMoV13-9** à  $T_{rev} = 660^{\circ}\text{C}$  (tableau A.6) :

	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{M}_{23}\text{C}_6$	$\text{M}_7\text{C}_3$	VC
%mol.	92,60	5,31	1,72	0,37
%m.	93,78	4,68	1,29	0,25
%at. Fe	97,55	39,72	19,71	0,03
%at. C	0,01	20,70	30	47,34
%at. Cr	1,09	32,28	44,45	1,86
%at. V	0,02	0,00	2,05	40,83
%at. Mo	0,09	7,22	0,78	9,93
%at. Mn	0,58	0,08	3,01	0,01
%at. Si	0,59	0,00	0,00	0,00
%at. Ni	0,07	0,00	0,00	0,0

TAB. A.6 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance 40CrMoV13-9 revenue à  $660^{\circ}\text{C}$ . La composition chimique correspond à celle du tableau A.1

**32CrMoV5** à  $T_{rev} = 675^{\circ}\text{C}$  (tableau A.7) :

	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{M}_{23}\text{C}_6$	VC
%mol.	94,06	4,96	0,98
%m.	94,88	4,40	0,72
%at. Fe	97,23	51,91	0,04
%at. C	0,02	20,69	47,60
%at. Cr	0,51	19,77	1,36
%at. V	0,01	0,00	32,51
%at. Mo	0,13	7,51	18,41
%at. Mn	0,64	0,10	0,08
%at. Si	0,31	0,00	0,00
%at. Ni	0,74	0,02	0,00
%at. Al	0,41	0,00	0,00

TAB. A.7 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance 32CrMoV5 revenue à  $675^{\circ}\text{C}$ . La composition chimique correspond à celle du tableau A.1

**32CrMoAl7-10** à  $T_{rev} = 650^{\circ}\text{C}$  (tableau A.8) :

	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{M}_7\text{C}_3$	$\text{M}_{23}\text{C}_6$
%mol.	95,06	3,96	0,98
%m.	96,07	3,06	0,87
%at. Fe	96,35	32,37	53,15
%at. C	0,02	30	20,69
%at. Cr	0,40	31,35	19,61
%at. Mo	0,04	1,64	6,43
%at. Mn	0,39	4,63	0,11
%at. Si	0,67	0,00	0,00
%at. Ni	0,13	0,01	0,01
%at. Al	2,00	0,00	0,00

TAB. A.8 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance 32CrMoAl7-10 revenue à  $650^{\circ}\text{C}$ . La composition chimique correspond à celle du tableau A.1

**33CrMoV12-9** à  $T_{rev} = 590^{\circ}\text{C}$  et  $T_{rev} = 620^{\circ}\text{C}$  (tableau A.9) :

	$\alpha\text{-Fe}$		$\text{M}_{23}\text{C}_6$		VC		$\text{M}_7\text{C}_3$	
	Température de revenu ( $^{\circ}\text{C}$ )							
	590	620	590	620	590	620	590	620
%mol.	93,99	94,02	4,79	4,74	0,63	0,65	0,59	0,59
%m.	94,94	94,96	4,22	4,17	0,46	0,48	0,38	0,39
%at. Fe	97,66	97,53	31,89	34,11	13,66	15,38	0,00	0,01
%at. C	0,00	0,00	20,69	20,69	30	30	47,31	47,27
%at. Cr	1,04	1,15	39,26	37,39	50,83	49,11	1,21	1,48
%at. V	0,02	0,02	0,00	0,00	2,28	2,37	44,37	43,43
%at. Mo	0,05	0,06	8,11	7,75	0,35	0,46	7,07	7,77
%at. Mn	0,54	0,55	0,06	0,06	2,88	2,68	0,04	0,04
%at. Si	0,60	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
%at. Ni	0,09	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

TAB. A.9 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance 33CrMoV12-9 revenue à 590 et 620  $^{\circ}\text{C}$ . La composition chimique correspond à celle du tableau A.1

**32CrMoV5** à  $T_{rev} = 590^{\circ}\text{C}$  et  $T_{rev} = 620^{\circ}\text{C}$  (tableau A.10) :

	$\alpha\text{-Fe}$		$\text{M}_{23}\text{C}_6$		VC	
	Température de revenu ( $^{\circ}\text{C}$ )					
	590	620	590	620	590	620
%mol.	94,00	94,02	5,02	5,00	0,98	0,98
%m.	94,79	94,81	4,49	4,46	0,72	0,72
%at. Fe	97,49	97,40	47,61	49,06	0,01	0,02
%at. C	0,00	0,1	20,69	20,69	47,79	47,71
%at. Cr	0,34	0,40	22,89	21,81	0,88	1,04
%at. V	0,00	0,00	0,00	0,00	32,86	32,72
%at. Mo	0,07	0,00	8,71	8,33	18,34	18,40
%at. Mn	0,64	0,64	0,08	0,09	0,12	0,11
%at. Si	0,31	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00
%at. Ni	0,74	0,74	0,02	0,02	0,00	0,00
%at. Al	0,41	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00

TAB. A.10 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance 32CrMoV5 revenue à 590 et 620  $^{\circ}\text{C}$ . La composition chimique correspond à celle du tableau A.1

## A.1.2 Nuances synthétiques

La composition des nuances synthétiques et leurs traitements sont rappelés dans le tableau A.11.

Nuance	Composition (%m.)			Température de revenu (°C)	Nitruration
	C	Cr	Al		
Fe1CrC	0,368	0,966	0,0057	590	500/520/550 °C 10/50/100 h
Fe3CrC	0,354	2,93	0,0072		
Fe1Cr02AlC	0,375	0,988	0,193		

TAB. A.11 – Composition chimique et traitements des alliages synthétiques de l'étude.

**Fe-0,368%C-0,966%Cr** à  $T_{rev} = 590^{\circ}C$  (tableau A.12) :

	$\alpha$ -Fe	$M_3C$	$M_7C_3$
%mol.	93,34	6,49	0,17
%m.	94,63	5,24	0,13
%at. Fe	99,76	63,42	34,79
%at. C	0,01	25,00	30,00
%at. Cr	0,23	11,58	35,21

TAB. A.12 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance synthétique Fe-0,368%C-0,966%Cr revenue à 590 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.11

**Fe-0,354%C-2,93%Cr** à  $T_{rev} = 590^{\circ}C$  (tableau A.13) :

	$\alpha$ -Fe	$M_7C_3$
%mol.	94,61	5,39
%m.	96,00	4,00
%at. Fe	99,46	21,96
%at. C	0,00	30,00
%at. Cr	0,54	48,04

TAB. A.13 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance synthétique Fe-0,354%C-2,93%Cr revenue à 590 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.11

**Fe-0,375%C-0,988%Cr-0,193%Al** à  $T_{rev} = 590^{\circ}C$  (tableau A.14) :

	$\alpha$ -Fe	$M_3C$	$M_7C_3$
%mol.	93,24	6,52	0,24
%m.	94,54	5,28	0,18
%at. Fe	99,34	63,46	34,86
%at. C	0,01	25,00	30,00
%at. Cr	0,22	11,54	35,14
%at. Al	0,42	0,00	0,00

TAB. A.14 – Calcul thermodynamique avec le logiciel *Thermo-Calc* dans le cas de la nuance synthétique Fe-0,375%C-0,988%Cr-0,193%Al revenue à 590 °C. La composition chimique correspond à celle du tableau A.11

## A.2 Évolution des propriétés de nitruration dans le cas des alliages synthétiques

### A.2.1 Enrichissement en azote

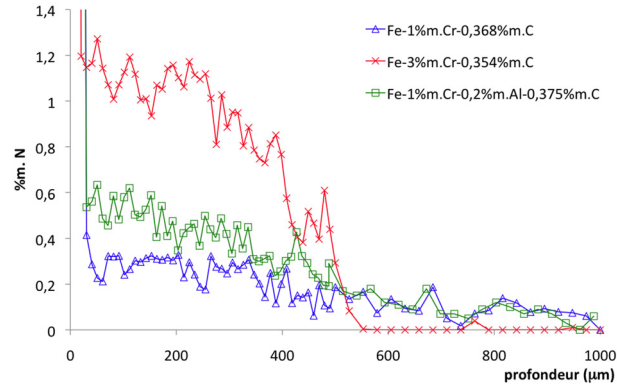


FIG. A.1 – Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 500 °C.

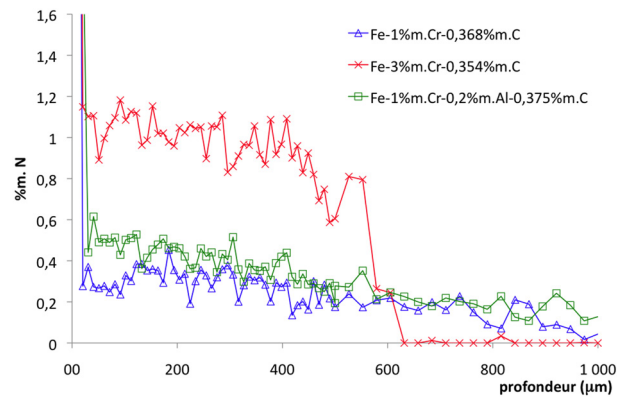


FIG. A.2 – Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 520 °C.

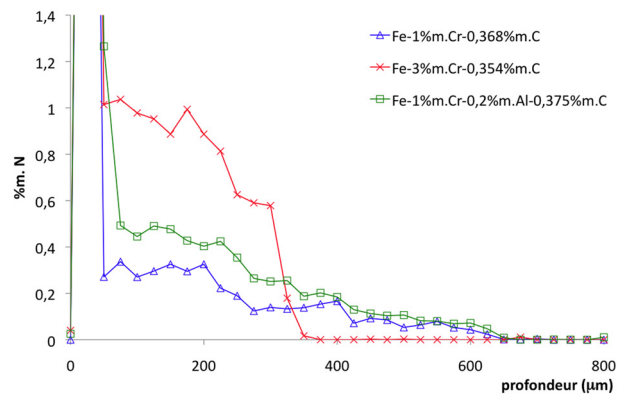


FIG. A.3 – Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C.

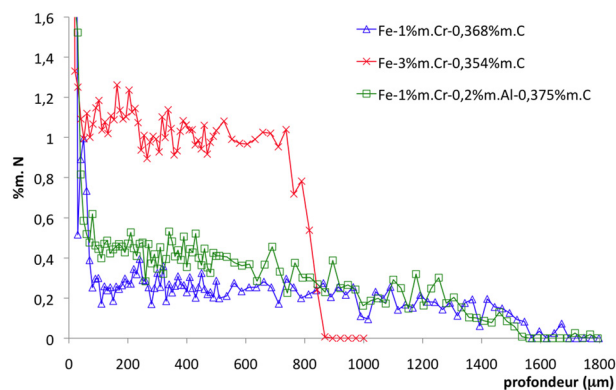


FIG. A.4 – Évolution de l'enrichissement en azote en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 550 °C.

### A.2.2 Durcissement

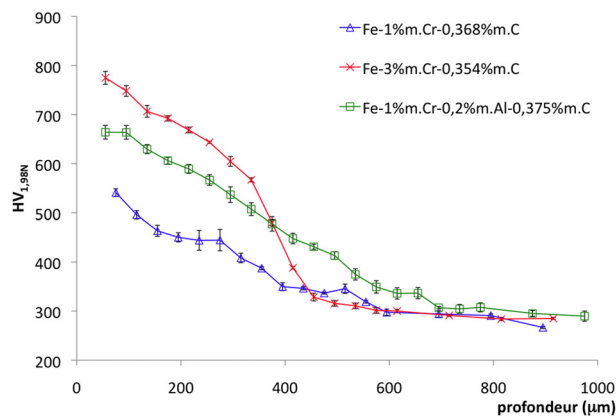


FIG. A.5 – Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 500 °C.

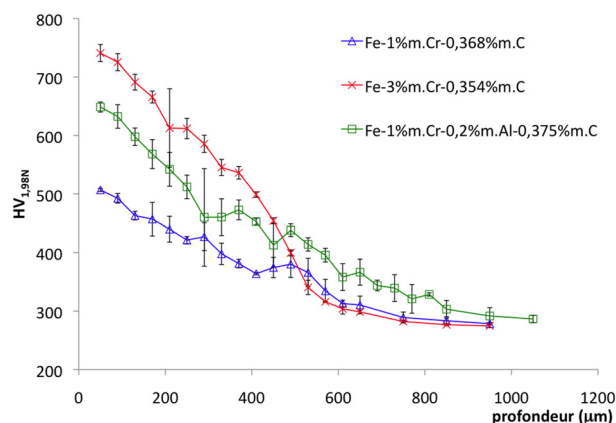


FIG. A.6 – Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 520 °C.

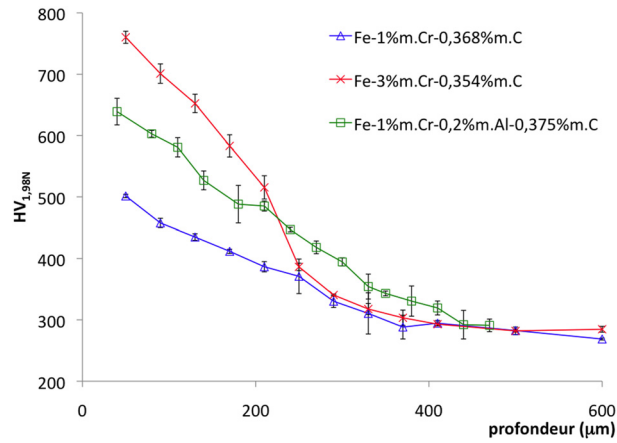


FIG. A.7 – Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nituration de 10 h à 550 °C.

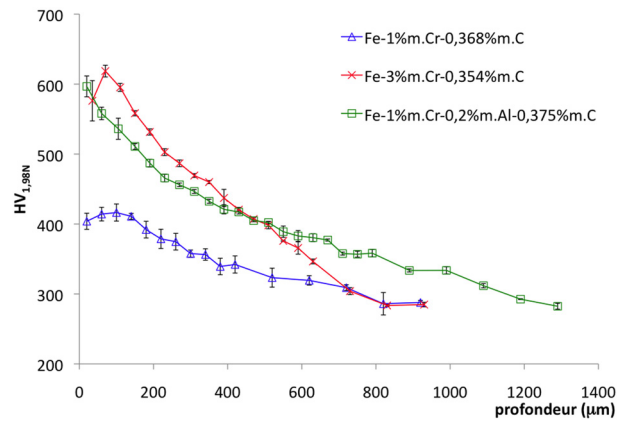


FIG. A.8 – Filiations de dureté en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nituration de 100 h à 550 °C.

### A.2.3 Contraintes résiduelles et largeurs intégrales

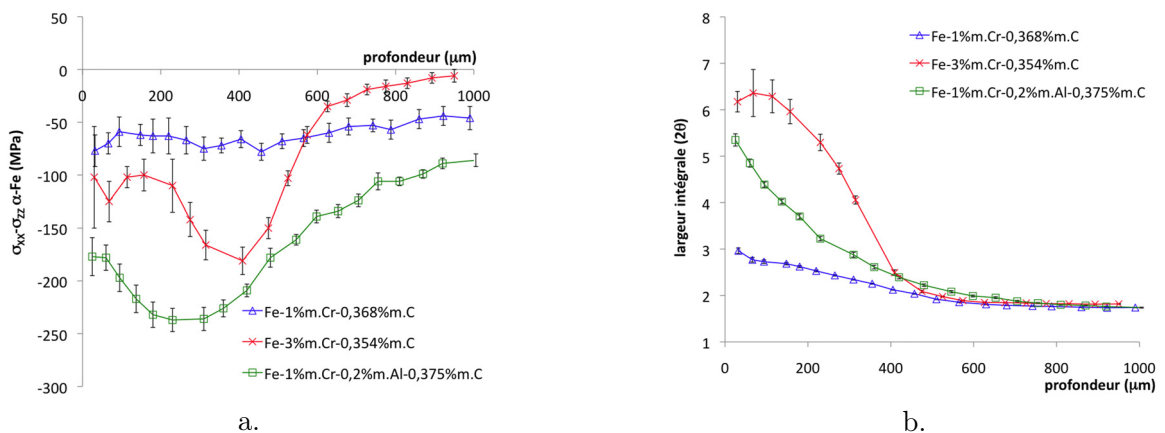


FIG. A.9 – (a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d'alliage après un traitement de nituration de 100 h à 500 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique.

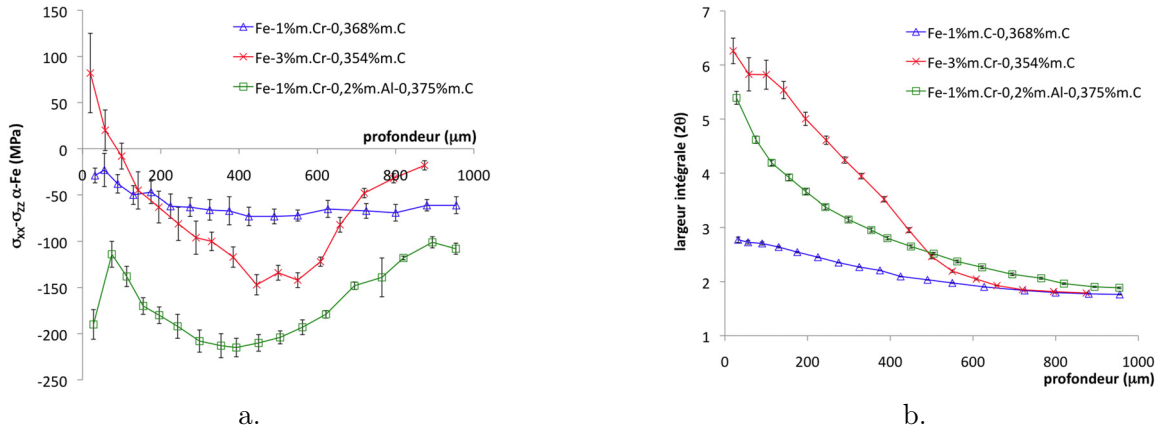


FIG. A.10 – (a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d’alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 520 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique.

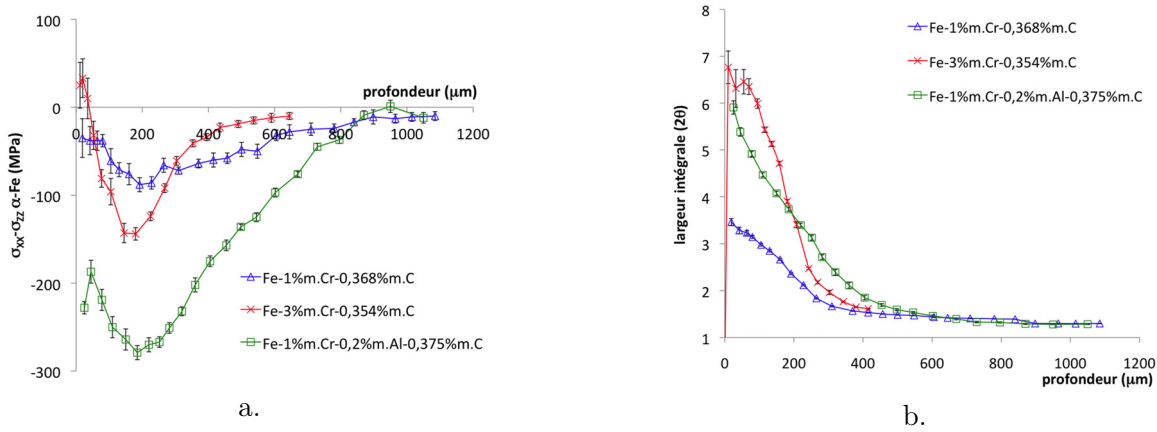


FIG. A.11 – (a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d’alliage après un traitement de nitruration de 10 h à 550 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique.

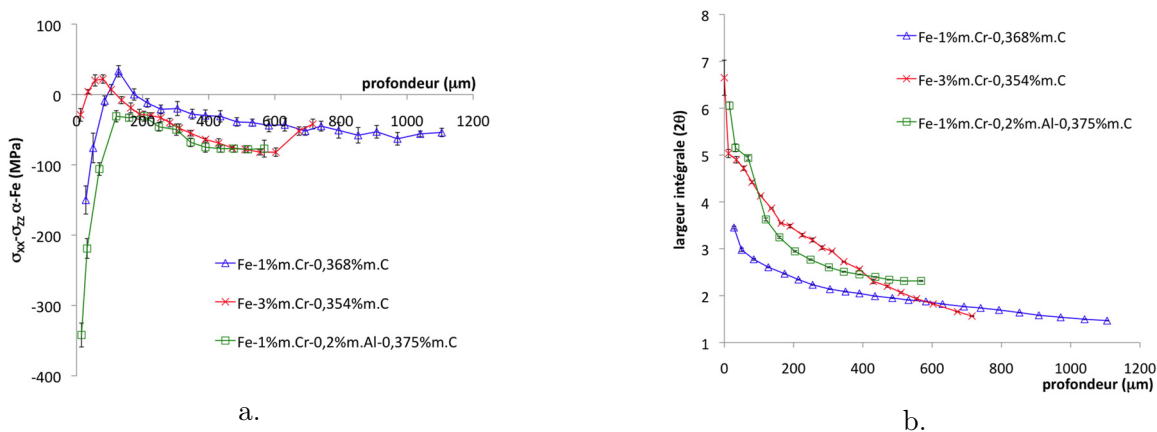


FIG. A.12 – (a.) Analyses de contraintes résiduelles ( $\sigma_{xx}^{\alpha-Fe} - \sigma_{zz}^{\alpha-Fe}$ ) par diffraction des rayons X en fonction de la composition en éléments d’alliage après un traitement de nitruration de 100 h à 550 °C. (b.) Profils correspondants de largeurs intégrales des pics de diffraction des rayons X de la famille de plan {211} de la matrice ferritique.

## A.3 Mécanique des matériaux hétérogènes

### A.3.1 Modèle de l'inclusion d'Eshelby

Eshelby a été le premier à proposer ce type de modèle. Il a explicité le cas d'une inclusion ellipsoïdale élastique dans une matrice infinie de comportement élastique isotrope non chargée. Cette inclusion est soumise à des déformations libres  $\epsilon^l$ . On appelle ici « déformation libre » (déformation plastique, thermique, volumique ...) une déformation qui n'engendrerait aucune contrainte dans l'inclusion si cette dernière était isolée de la matrice.

Dans le cas où matrice et inclusion ont un même comportement élastique décrit par le tenseur des modules d'élasticité  $C$ , il est possible d'écrire les contraintes en fonction des déplacements  $u$  dans l'inclusion et des déformations libres :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}(u_{l,k} - \epsilon_{kl}^l \delta_o(I)) \quad (\text{A.1})$$

avec  $\delta_o(I)$  la fonction caractéristique de l'inclusion.

Les équations d'équilibre ( $div(\sigma) = 0$ ) donnent alors :

$$C_{ijkl}u_{l,kj} + C_{ijkl}\epsilon_{kl}^l n_j \delta(S) = 0 \quad (\text{A.2})$$

avec  $\delta(S)$  la fonction de Dirac sur l'interface  $S$  entre l'inclusion et la matrice, de normale  $\vec{n}$ . L'équation A.2 correspond en fait à l'équation d'équilibre d'un milieu homogène, soumis sur  $S$  à une distribution superficielle de forces  $f_i = C_{ijkl}\epsilon_{kl}^l n_j$ . La solution à l'équation précédente est obtenue par les fonctions de Green, et on obtient dans le cas du problème posé la solution suivante en champ de déplacement :

$$u_i(r) = \int_V G_{ij,k}(r-r') C_{jklm} \epsilon_{lm}^l(r') \partial V' \quad (\text{A.3})$$

Par simple dérivation, il vient les déformations dans l'inclusion :

$$\epsilon_{in}(r) = S_{inlm}^{Esh} \epsilon_{lm}^l(r) \quad (\text{A.4})$$

avec  $S_{inlm}^{Esh} = C_{jklm} \int_V \Gamma_{injk} \partial V'$  le tenseur d'Eshelby,  $\Gamma_{injk} = \frac{1}{2}(G_{ij,nk} + G_{nj,ik})$  le tenseur de Green modifié.

Finalement, comme schématisé sur la figure A.13, le comportement de l'inclusion :

$$\underline{\sigma}(I) = \underline{C} : (\underline{\epsilon}(I) - \underline{\epsilon}^l) \text{ avec } \underline{\epsilon}(I) = \underline{S}^{Esh} : \underline{\epsilon}^l \quad (\text{A.5})$$

Cette expression se transforme de la manière suivante si on considère que la matrice est :

- Chargée uniformément à l'infini :

$$\underline{\epsilon} = \underline{\hat{\epsilon}}^e + \underline{\epsilon}(I) = \underline{\hat{\epsilon}}^e + \underline{S}^{Esh} \underline{\epsilon}^l \quad (\text{A.6})$$

- Soumise à des déformations libres :

$$\underline{\epsilon} = \underline{\hat{\epsilon}}^l + \underline{\epsilon}(I) = \underline{\hat{\epsilon}}^l + \underline{S}^{Esh} (\underline{\epsilon}^l - \underline{\hat{\epsilon}}^l) \quad (\text{A.7})$$

- Chargée uniformément à l'infini et soumise à des déformations libres :

$$\underline{\epsilon} = \underline{\hat{\epsilon}}^e + \underline{\hat{\epsilon}}^l : \underline{\epsilon}(I) = \underline{\hat{\epsilon}} + \underline{S}^{Esh} (\underline{\epsilon}^l - \underline{\hat{\epsilon}}^l) \quad (\text{A.8})$$

Cependant, le cas de l'inclusion exposé est encore trop simple pour représenter la réalité, notamment en ce qui concerne la différence de comportement mécanique. Deux autres cas plus complexes permettent de mettre en évidence et de prendre en compte les hétérogénéités élastiques mais aussi plastiques entre la matrice et les différentes phases inclusionnaires.



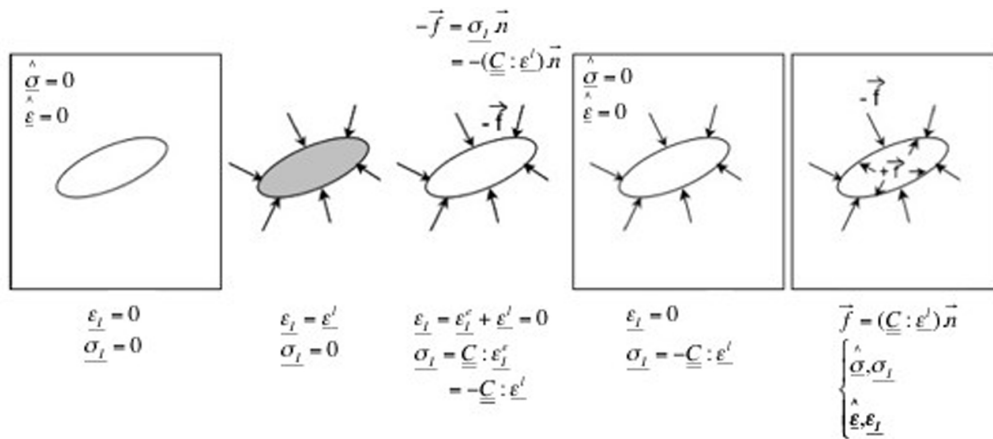


FIG. A.13 – Schéma du modèle d'inclusion d'Eshelby [FPZ91].

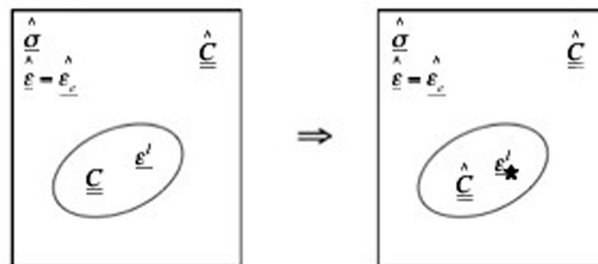


FIG. A.14 – Schéma d'une hétérogénéité élastique [FPZ91].

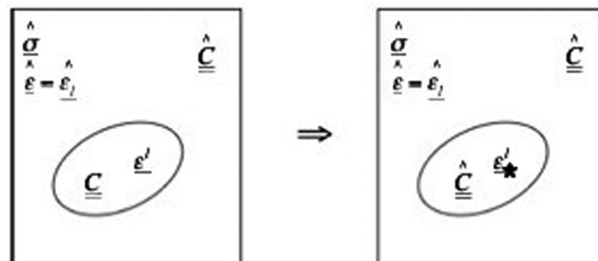


FIG. A.15 – Schéma d'une hétérogénéité plastique [FPZ91].

### A.3.2 Problème de l'inclusion élastique

On considère ici une inclusion ellipsoïdale élastique dans une matrice infinie de comportement élastique isotrope chargée à l'infini :  $\widehat{\underline{\underline{\epsilon}}} = \widehat{\underline{\underline{\epsilon}}}$ . L'inclusion et la matrice possèdent des comportements mécaniques différents, caractérisés par les tenseurs des modules d'élasticité  $\underline{\underline{C}}$  et  $\widehat{\underline{\underline{C}}}$  respectivement. Ce cas est équivalent à celui d'une inclusion dans une matrice de même comportement mécanique mais soumise à des déformations libres  $\underline{\underline{\epsilon}}^{l,*}$  comme décrit sur la figure A.14.

Suivant une méthode similaire à celle présentée dans le cas de l'inclusion d'Eshelby, il est alors possible d'écrire :

$$\underline{\underline{\epsilon}}(I) = \widehat{\underline{\underline{\epsilon}}}^e + \underline{\underline{S}}^{Esh} \underline{\underline{\epsilon}}^{l,*} \quad (\text{A.9})$$

Par ailleurs, ces deux cas étant équivalents et devant donner le même résultat, on peut les relier comme suit :

$$\underline{\underline{C}} : (\widehat{\underline{\underline{\epsilon}}}^e + \underline{\underline{S}}^{Esh} \underline{\underline{\epsilon}}^{l,*}) = \widehat{\underline{\underline{C}}} : (\widehat{\underline{\underline{\epsilon}}}^e + \underline{\underline{S}}^{Esh} \underline{\underline{\epsilon}}^{l,*}) \quad (\text{A.10})$$

Les déformations élastiques dans l'inclusion en fonction des déformations élastiques macroscopiques deviennent :

$$\underline{\underline{\epsilon}}^e = (\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{U}}) : \widehat{\underline{\underline{\epsilon}}}^e \quad (\text{A.11})$$

avec  $\underline{\underline{U}} = (\underline{\underline{\mathcal{E}}}(\underline{\underline{C}} - \widehat{\underline{\underline{C}}}) + \underline{\underline{I}})^{-1} - \underline{\underline{I}}$  le tenseur de polarisation, et  $\underline{\underline{\mathcal{E}}} = \int_V \Gamma_{injk} \partial V'$  définissant le tenseur d'Eshelby  $\underline{\underline{S}}^{Esh} = \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\mathcal{E}}}$ .

### A.3.3 Problème de l'inclusion plastique

L'analogie correspond dans ce cas à une matrice soumise à des déformations libres à l'infini :  $\widehat{\underline{\underline{\epsilon}}} = \widehat{\underline{\underline{\epsilon}}}$  (figure A.15). Les déformations dans l'inclusion sont données par :

$$\underline{\underline{\epsilon}}(I) = \widehat{\underline{\underline{\epsilon}}}^l + \underline{\underline{S}}^{Esh} (\underline{\underline{\epsilon}}^{l,*} - \widehat{\underline{\underline{\epsilon}}}^l) \quad (\text{A.12})$$

Comme précédemment, il est possible de relier les déformations élastiques dans l'inclusion aux déformations libres macroscopiques :

$$\underline{\underline{\epsilon}}^e = (\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{U}}) : (\underline{\underline{S}}^{Esh} - \underline{\underline{I}}) : (\underline{\underline{\epsilon}}^l - \widehat{\underline{\underline{\epsilon}}}^l) \quad (\text{A.13})$$

# Bibliographie

- [ADPQ87] Y. ADDA, J.M. DUPOUY, J. PHILIBERT, and Y. QUERE. *Éléments de métallurgie physique. Tome 5 : Déformation Plastique*. INSTN-CEA, collection enseignement, 1987.
- [AES04] M.P. ALANOU, H.P. EVANS, and R.W. SNIDLE. Effect of different surface treatments and coatings on the scuffing performance of hardened steel discs at very high sliding speeds. *Tribology International*, (102) :37–93, 2004.
- [AG06] B. APOLAIRE and M. GOUNE. Linear stability analysis of a  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N nitride layer growing in pure iron. *Computational Materials Science*, 38 :126–135, 2006.
- [AJ66] Y. ADDA and J.PHILIBERT. *La diffusion dans les solides*. Presses Universitaires de France, 1966.
- [aPJE04] M. SENNOUR and P.H. JOUNEAU and C. ESNOUF. Tem and ebsd investigation of continuous and discontinuous precipitation of crn in nitrided pure fe-cr alloys. *Journal of Materials Science*, 39 :4521–4531, 2004.
- [ASM02] *ASM Handbook : Alloy Phase Diagrams*, volume 3. ASM International, 2002.
- [BAR92] L. BARRALLIER. *Genèse des contraintes résiduelles de nitruration - Etude expérimentale et modélisation*. PhD thesis, ENSAM d'Aix-en-Provence, 1992.
- [BB94] L. BARRALLIER and J. BARRALIS. On origin of residual stresses generated by nitriding treatment on alloys steels. In Society for Experimental Mechanics, editor, *Proceedings of the fourth international conference on residual stresses*, 1994.
- [BCC86] J. BARRALIS, L. CASTEX, and J.C. CHAIZE. Influence des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées. *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, 1986.
- [BFLB04] S. BERBENNI, V. FAVIER, X. LEMOINE, and M. BERVEILLER. Micromechanical modeling of the elastic-viscoplastic behavior of polycrystalline steels having different microstructures. *Materials Science and Engineering A*, 372 :128–136, 2004.
- [BGM01] T. BELMONTE, M. GOUNE, and H. MICHEL. Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. application to iron nitriding. *Materials Science and Engineering*, A302 :246–257, 2001.
- [BM95] P. BUCHHAGEN and B.L. MORDIKE. Residual stresses in plasma nitrided low alloy steels. *Surface Engineering*, 11(2), 1995.
- [BMA<sup>+</sup>08] A. BASU, J. DUTTA MAJUMDAR, J. ALPHONSA, S. MUKHERJEE, and I. MANNA. Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding. *Materials Letters*, 2008.
- [BS92] L. BARRALLIER and J-M. SPRAUEL. Modélisation de la genèse des contraintes résiduelles de nitruration. *Groupement français pour l'analyse des contraintes résiduelles par diffractométrie X*, pages 131–138, Avril 1992.
- [BSEC04] J.C. LE BOSSE, M. SENNOUR, C. ESNOUF, and H. CHERMETTE. Simulation of electron energy loss near-edge structure at the al and n k edges and al l23 edge in cubic aluminium nitride. *Ultramicroscopy*, 99 :49–64, 2004.
- [BSSC97] L. BARRALLIER, R. SOTO, J-M. SPRAUEL, and A. CHARAI. X-ray and transmission electron microscopy investigation of strain in a nitrided steel : No evidence of plastic deformation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28A :851–857, March 1997.

- [BT96] P. BUCHHAGEN and T. BELL. Simulation of the residual stress development in the diffusion layer of low alloy plasma nitrided steels. *Computational Materials Science*, (7-8) :228–234, 1996.
- [BTB05] L. BARRALLIER, V. TRASKINE, and S. BOTCHENKOV. Morphology of intergranular cementite arrays in nitrided chromium-alloyed steels. *Materials Science and Engineering A*, 393 :247–253, 2005.
- [BZ79] M. BERVEILLER and A. ZAOUI. An extension of the self-consistent scheme to plastically-flowing polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 26 :325–344, 1979.
- [CB00] M. CHERKAOUI and M. BERVEILLER. Moving inelastic discontinuities and applications to martensitic phase transition. *Archive of Applied Mechanics*, 70 :159–181, 2000.
- [CBC<sup>+</sup>00] N.G. CHECHENIN, P.M. BRONSVELD, A. CHEZAN, C.B. CRAUS, D.O. BOERMA, J.Th.M. DE HOSSON, and L. NIESEN. Tem study of ti-n and cr-n precipitate formation in iron alloys. *Phys. Stat. Sol.*, 177 :117, 2000.
- [CBH<sup>+</sup>09] A.R. CLAUSS, E. BISCHOFF, S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Crystal structure and morphology of mixed  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  nitride precipitates : Gaseous nitriding of a Fe-1.5 Wt Pct Cr-1.5 Wt Pct Al alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40 :1923, 2009.
- [CBS98] M. CHERKAOUI, M. BERVEILLER, and H. SABAR. Micromechanical modeling of martensitic transformation induced plasticity (trip) in austenitic single crystals. *International Journal of Plasticity*, 14 :597–626, 1998.
- [CDR<sup>+</sup>06] I. CALLIARI, M. DABALA, E. RAMOUS, M. ZANESCO, and E. GIANOTTI. Microstructure of a nitrided steel previously decarburized. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15(6) :693–698, December 2006.
- [CHA00] M. CHAUSSUMIER. *Un modèle statistique de calcul en fatigue multiaxiale pour les pièces mécaniques en acier nitruré*. PhD thesis, Arts & Métiers ParisTech, 2000.
- [CLMS81] L. CASTEX, J.L. LEBRUN, G. MAEDER, and J.M. SPRAUEL. Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons x. Technical report, ENSAM de Paris, 1981.
- [COR89] F. CORVASCE. *Prévision du comportement thermomécanique des composites à matrice métallique*. PhD thesis, Université de Metz, 1989.
- [CS01] B.D. CULLITY and S.R. STOCK. *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall, 3rd edition, 2001.
- [DA95] H. DU and J. AGREN. Gaseous nitriding iron - evaluation of diffusion data of n in  $\gamma'$  and  $\epsilon$  phases. *Z. Metallkd.*, 8(86) :522–529, 1995.
- [DA96] H. DU and J. AGREN. Theoretical treatment of nitriding and nitrocarburizing of iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27, April 1996.
- [DB03] M.E. DJEGHLAL and L. BARRALLIER. Influence of alloying elements (Cr, Mo, V) on nitrides residual stresses generated during the nitriding of synthetic iron alloys. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2003.
- [DDK<sup>+</sup>99] V.I. DIMITROV, J. D'HAEN, G. KNUYT, C. QUAEYHAEGENS, and L.M. STALS. Modeling of nitride layer formation during plasma nitriding of iron. *Computational Materials Science*, 15 :22–34, 1999.
- [DDL<sup>+</sup>04] P. DURENTON, J. DEVAUX, M. LARREUR, R. FORTUNIER, and J.M. BERGHEAU. Three-dimensional numerical simulation of the nitriding process. *Journal of Physics IV*, (120) :777–784, 2004.

- [DF94] W. DAVES and F.D. FISCHER. Finite element simulation of the development of residual stresses during nitriding under consideration of the micromechanical and metallurgical processes. *Materials Science Forum*, 163-165 :713-718, 1994.
- [DHSM08] N.E. VIVES DIAZ, S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Nitride precipitation and coarsening in Fe-2.23 at.% V alloys : RDX and (HR)TEM study of coherent and incoherent diffraction effects caused by misfitting nitride precipitates in a ferrite matrix. *Acta Materialia*, 2008.
- [DL00] L. DORMIEUX and E. LEMARCHAND. Modélisation macroscopique du transport diffusif - apport des méthodes de changement d'échelle d'espace. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 55(1) :15-34, 2000.
- [DLH<sup>+</sup>05] R. DANOIX, L. LEGRAS, B. HANNOYER, J. DULCY, and F. DANOIX. In J.M. HOWE, D.E. LAUGHLIN, J.K. LEE, U. DAHMEN, and W.A. SOFFA, editors, *PTM-international conference on solid to solid transformations in inorganic materials*, volume 1 : Diffusional Transformations, pages 351-356. TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), 2005.
- [DSZM08] N.E. VIVES DIAZ, R.E. SCHACHERL, L.F. ZAGONEL, and E.J. MITTEMEIJER. Influence of the microstructure on the residual stresses of nitrided iron-chromium alloys. *Acta Materialia*, 2008.
- [FPZ91] D. FRANCOIS, A. PINEAU, and A. ZAOUI. *Comportement mécanique des matériaux*, volume 1. Hermès, traité des nouvelles technologies - série mécanique édition, 1991.
- [FV54] J.D. FAST and M.B. VERRIJP. Diffusion of nitrogen in iron. *JISI*, 176 :24-27, 1954.
- [GaARW<sup>+</sup>03] M. GOUNE, T. BELMONTE and A. REDJAIMIA, P. WEISBECKER, J.M. FIORANI, and H. MICHEL. Thermodynamic and structural studies on nitrided Fe-1.62Fe-0.56 *Materials Science and Engineering A*, 351 :23-30, 2003.
- [GBF<sup>+</sup>00] M. GOUNE, T. BELMONTE, J.M. FIORANI, S. CHOMER, and H. MICHEL. Modelling of diffusion-precipitation in nitrided alloyed iron. *Thin Solid Films*, 377-378 :543-549, 2000.
- [GHH04] D. GUNTHER, F. HOFFMANN, and T. HIRSCH. Formation and origin of residual stresses during nitriding of chromium-alloyed steels. *HTM*, 59(1) :18-27, 2004.
- [GIN06] C. GINTER. *Influence des éléments d'addition sur l'enrichissement d'azote et le durcissement d'aciers nitrurés*. PhD thesis, Université de Nancy, 2006.
- [GLM08] T. GRESSMANN, A. LEINEWEBER, and E.J. MITTEMEIJER. X-ray diffraction line-profile analysis of hexagonal  $\epsilon$ -iron nitride compound layers : composition- and stress-depth profiles. *Philosophical Magazine*, 88(2) :145-169, 2008.
- [GLT96] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, and C. TOURNIER. Nitration, nitrocarburation et dérivés. *Techniques de l'Ingénieur*, M1227, 1996.
- [GM02] D. GIRODIN and J.Y. MORAUX. L'acier 32crmov13 nitruré profond pour applications aéronautiques. *Traitement Thermique*, (341), 2002.
- [GMMG77] D. GERARDIN, H. MICHEL, J.P. MORNIROLI, and M. GANTOIS. Etude microstructurale des couches nitrurées du fer pur obtenues par bombardement ionique. *Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie*, Juillet-Août 1977.
- [GOL67] H.J. GOLDSCHMIDT. *Interstitial Alloys*. Butterworths and Co Ltd, 1967.
- [GOR06] V. GORET. *Modélisation de la nitruration : prise en compte de la géométrie des pièces traitées*. PhD thesis, ENSAM d'Aix-en-Provence, 2006.

- [GTD<sup>+</sup>06] C. GINTER, L. TORCHANE, J. DULCY, M. GANTOIS, A. MALCHERE, C. ESNOUF, and T. TURPIN. A new approach to hardening mechanisms in the diffusion layer of gas nitrated  $\alpha$ -alloyed steels. effects of chromium and aluminium : experimental and simulation studies. *La metallurgia italiana*, (7-8) :29–35, 2006.
- [GUI] P. GUIRALDENQ. *Diffusion dans les métaux*, chapter M55. Techniques de l'Ingénieur - Traité Matériaux métalliques.
- [HER] J. HERTZ. Diagrammes d'équilibre - alliages binaires. *Techniques de l'Ingénieur*, M70.
- [HRRS04] T.K. HIRSCH, A. DA S. ROCHA, F.D. RAMOS, and T.R. STROHAECKER. Residual stress-affected diffusion during plasma nitriding of tool steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35A :3523–3530, November 2004.
- [HSM05a] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. The kinetics of the nitriding of Fe-Cr alloys ; the role of the nitriding potential. *Materials Science and Technology*, 21(173-174) :113–124, 2005.
- [HSM05b] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Nitriding behavior of Fe-4wt%V and Fe-2wt%V alloys. *Acta Materialia*, (53) :2069–2079, 2005.
- [HSM06] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Nitrogen uptake by an Fe-V alloy : Quantitative analysis of excess nitrogen. *Acta Materialia*, 54 :2738–2792, 2006.
- [HSM07] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Kinetics of nitriding Fe-2 wt pct V alloy : Mobile and immobile excess nitrogen. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A :7–16, January 2007.
- [HSM08a] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Compound layer formation on iron-based alloys upon nitriding ; phase constitution and pore formation. *HTM*, 63 :139–146, 2008.
- [HSM08b] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Nitrogen absorption by Fe-1.04at.nitrogen. *Journal of Materials Science*, January 2008.
- [HSM09] S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Morphology and constitution of the compound layer formed on nitrated Fe-4wt.%V alloy. *Journal of Materials Science*, 44 :520–527, 2009.
- [JAC76] D.H. JACK. The structure of nitrated iron-titanium alloys. *Acta Metallurgica*, 24 :137–146, 1976.
- [JAC73] K.H. JACK. Nitriding. *Heat Treatment*, (4) :39–50, 1973.
- [JCP02] *JCPDS-International Center for Diffraction Data, PDF-2*, 2002.
- [JDHD08] P. JESSNER, R. DANOIX, B. HANNOYER, and F. DANOIX. Investigations of the nitrated subsurface layers of an Fe-Cr model alloy. *Ultramicroscopy*, 109(5) :530–534, 2008.
- [JLN<sup>+</sup>03] C. JACQ, G. LORMAND, D. NELIAS, D. GIRODIN, and A. VINCENT. On the influence of residual stresses in determining the micro-yield stress profile in a nitrated steel by nano-indentation. *Materials Science and Engineering A*, 342 :311–319, 2003.
- [JW79] D.H. JACK and S. WINNIK. Effect of process variables on the fatigue resistance of nitrated steel. *Heat Treatment '79, The Metals Society, London*, pages 169–177, 1979.
- [KDaES04] M. KEDDAM, M.E. DJEGHLAL, and L. BARRALLIER and E. SALHI. Computer simulation of nitrated layers growth for pure iron. *Computational Materials Science*, 29 :43–48, 2004.

- [KED07] M. KEDDAM. Surface modification of the pure iron by the pulse plasma nitriding : Application of a kinetic model. *Materials Science and Engineering A*, 462 :169–173, 2007.
- [KHHM93] U. KREFT, F. HOFFMANN, T. HIRSCH, and P. MAYR. Investigation of the formation of residual stress in the compound layer during gasnitriding. In V. HAWK, H.P. HOUGARDY, E. MACHERAUCH, and H.D. TIETZ, editors, *Residual Stresses - Conference Proceedings of the 3rd European Conference on Residual Stresses, 1992, Frankfurt, Germany*, 1993.
- [KHHM95] U. KREFT, F. HOFFMANN, T. HIRSCH, and P. MAYR. Formation of residual stresses in compound layer during gas nitriding measured by in situ technique. *Surface Engineering*, 11(1) :61–65, 1995.
- [KJ06] J.D. KAMMINGA and G.C.A.M. JANSSEN. Calculation of nitrogen depth profiles in nitrided multi-component ferritic steel. *Surface and Coatings Technology*, (200) :5896–5901, 2006.
- [KKN<sup>+</sup>03] J.D. KAMMINGA, T.P.C. KLAVER, K. NAKATA, B.J. THIJSSE, and G.C.A.M. JANSSEN. The interaction of n with atomically dispersed ti, v, cr, mo, and ni in ferritic steel. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 10 :1–11, 2003.
- [KMR86] A.S.W. KURNY, R.M. MALLYA, and M. MOHAN RAO. A study on the nature of the compound layer formed during the ion nitriding of en40b steel. *Materials Science and Engineering*, 78 :95–100, 1986.
- [LA04] H. LARSSON and J. AGREN. Gas nitriding of high vanadium steels - experiments and simulations. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35 :2799, 2004.
- [LBSC97] J.N. LOCQUET, L. BARRALLIER, R. SOTO, and A. CHARAI. Complete TEM Investigation of Nitrided Layer for a Cr Alloy Steel. *Micros. Microanal. Microstruct.*, 8(12) :335–352, 1997.
- [LC04] J. LEMAITRE and J.L. CHABOCHE. *Mécanique des matériaux solides, 2<sup>e</sup> édition*. Dunod, 2004.
- [LEH30] E. LEHRER. Uber das eisen wasserstoff-ammoniak gleichgewicht. *Z. Elektrochemie*, 36(6) :383–392, 1930.
- [LER09] C. LEROUX. Traitements thermiques superficiels : comparaisons et matrices de choix. *Traitement Thermique*, 393 :38–48, Mars 2009.
- [LID08] C. LIDIN. Four compact de nitruration et nitrocarburation gazeuse. *Traitement Thermique*, 386 :33–38, Avril 2008.
- [LJ75] B.J. LIGHTFOOT and D.H. JACK. Kinetics of nitriding with and without white layers formation. In London The Metals Society, editor, *Heat Treatment '73*, pages 59–65, 1975.
- [LJK04] A. LEINEWEBER, H. JACOBS, and W. KOCKELMANN. High temperature axial ratios  $c/a$  in hcp-based var  $\epsilon$ -type interstitial nitrides  $mn_y$  with  $m=mn, fe, ni$ . *J. Alloys and Compounds*, 384(1-2) :1–5, 2004.
- [LLM06] T. LIAPINA, A. LEINEWEBER, and E.J. MITTEMEIJER. Phase transformations in iron-nitride compound layers upon low-temperayure annealing : Diffusion kinetics of nitrogen in  $\epsilon$ - and  $\gamma'$ -iron nitrides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A :319–326, February 2006.
- [LLMK04] T. LIAPINA, A. LEINEWEBER, E.J. MITTEMEIJER, and W. KOCKELMANN. The lattice parameters of  $\epsilon$ -iron nitrides : lattice strains due to a varying degree of nitrogen ordering. *Acta Materialia*, 52 :173–180, 2004.
- [LMG82] C. LEROY, H. MICHEL, and M. GANTOIS. Etude des transformations de phases associées à la nitruration des aciers alliés au chrome. In Associazione Italiana

- di Metallurgica, editor, *2nd International Conference on Heat Treatment of Materials, Florence, Italy*, 1982.
- [LMG86] C. LEROY, H. MICHEL, and M. GANTOIS. Transformation of (cr,m) $\gamma$ c<sub>3</sub>-type carbides during nitriding of chromium alloyed steels. *Journal of Materials Science*, 21 :3467–3474, 1986.
- [LOC98] J.N. LOCQUET. *Caractérisation métallurgiques et mécaniques de couches nitrurées, relation microstructure comportement*. PhD thesis, ENSAM d’Aix-en-Provence, 1998.
- [LPN08] V. LESKOVSEK, B. PODGORNIK, and D. NOLAN. Modelling of residual stress profiles in plasma nitrided tool steel. *Materials Characterization*, 59 :454–461, 2008.
- [LSB99] C.X. LI, Y. SUN, and T. BELL. Consideration of fretting fatigue properties of plasma nitrided en19 steel. *Surface Engineering*, 15(2) :149–153, 1999.
- [LSF77] Yu.M. LAKHTIN, N.V. SILINA, and V.A. FEDCHUN. Structure and properties of nitrided binary fe-al, fe-v and fe-ti alloys. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, (1) :2–7, 1977.
- [MAB96] P. MABELLY. *Contribution à l’étude des pics de diffraction - Approche expérimentale et modélisation micromécanique*. PhD thesis, ENSAM d’Aix-en-Provence, 1996.
- [MG05] P. MAUGIS and M. GOUNE. Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel : A computer model. *Acta Materialia*, 53 :3359–3367, 2005.
- [MGJ72] B. MORTIMER, P. GRIEVESON, and K.H. JACK. Precipitation of nitrides in ferritic iron alloys containing chromium. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1 :203–209, 1972.
- [MGMS03] V. MASSARDIER, V. GUETAZ, J. MERLIN, and M. SOLER. Kinetic and microstructural study of aluminium nitride precipitation in a low carbon aluminium-killed steel. *Materials Science and Engineering*, A355 :299–310, 2003.
- [MIT81] E.J. MITTEMEIJER. Gitterverzerrungen in nitriertem eisen und stahl. *Härtereitechnische Mitteilungen*, 26A(36) :57–66, 1981.
- [MIT84] E.J. MITTEMEIJER. In The Metallurgical Society of AIME, editor, *Proceedings of the symposium sponsored by the heat treatment committee of the metallurgical society of AIME held at the 112th AIME annual meeting, New-York*, 1984.
- [MJ82] S. MRIDHA and D.H. JACK. Etching techniques for nitrided irons and steels. *Metallography*, 15(163-175), 1982.
- [MRC<sup>+</sup>83] E.J. MITTEMEIJER, H.C.F. ROZENDAAL, P.F. COLIJN, P.J. van der Schaaf, and R.Th. FURNEE. Microstructure of nitrocarburized steels. *Heat Treatment '81, The Metals Society, London*, page 107, 1983.
- [MS89] E.J. MITTEMEIJER and M.A.J. SOMERS. A model for excess-nitrogen uptake in nitrided binary iron-base alloys. In Eds. J. Foct and A. Hendry, editors, *Proc.Int.Conf. on High Nitrogen Steels, Lille, France, 1988*. The Institute of Metals, London, 1989.
- [MS97] E.J. MITTEMEIJER and M.A.J. SOMERS. Thermodynamics, kinetics, and process control of nitriding. *Surface Engineering*, 13(6) :483, 1997.
- [MSC<sup>+</sup>80] E.J. MITTEMEIJER, W.T.M. STRAVER, P.F. COLIJN, P.J. van der Schaaf, and J.A. VAN DER HOEVEN. The conversion cementite  $\rightarrow$   $\epsilon$ -nitride during the nitriding of fec-alloys. *Scripta Metallurgica*, 14(11) :1189–1192, November 1980.
- [MTW<sup>+</sup>05] J. MICHALSKI, J. TACIKOWSKI, P. WACH, E. LUNARSKA, and H. BAUM. Formation of single-phase layer of  $\gamma$ t-nitride in controlled gas nitriding. *Metal Science and Heat Treatment*, 47(11-12) :516–519, 2005.



- [MUR91] T. MURA. *Micromechanics of Defects in Solids*. Kluwer Academic Publishers, deuxième édition, 1991.
- [NOR75] *Norme NF A 04-204 : Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches minces durcies superficielles*, 1975.
- [NYAU03] K. NAKATA, W. YAMAUCHI, K. AKAMATSU, and M. USHIO. Plasma nitriding behaviour of low carbon binary alloy steels. *Surface and Coatings Technology*, 174-175 :1206–1210, 2003.
- [OS89] H. OETTEL and G. SCHREIBER. Eigenspannungsbildung in der diffusionszone. *Nitrieren und Nitrocarburieren*, 1989.
- [OS94] H. OETTEL and G. SCHREIBER. Calculation of macro stresses in nitrided steels. In SEM, editor, *Proceedings of the fourth International conference on residual stresses*, 1994.
- [PDAR08] M. PEREZ, M. DUMONT, and D. ACEVEDO-REYES. Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation. *Acta Materialia*, 56 :2119–2132, 2008.
- [PE92] D.A. PORTER and K.E. EASTERLING. *Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd Edition*. Chapman & Hall, 1992.
- [PHI00] J. PHILIBERT. *Diffusion et transport de matière dans les solide*. Edp Sciences, 2000.
- [PIC78] F.B. PICKERING. *Physical metallurgy and the design of steels*. Applied Science Publishers Ltd, London, 1978.
- [PMS03] M. PELLIZZARI, A. MOLINARI, and G. STRAFFELINI. Thermal fatigue resistance of gas and plasma nitrided 41CrAlMo7 steel. *Materials Science and Engineering A*, 352 :186–194, 2003.
- [PRI06] L. PRIESTER. *Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie*. Edp Sciences, 2006.
- [PS68] V.A. PHILLIPS and A.U. SEYBOLT. A transmission electron microscopic study of some ion-nitrided binary iron alloys and steels. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, (242) :2415–2422, December 1968.
- [RAT09] J. RATAJSKI. Relation between phase composition of compound zone and growth kinetics of diffusion zone during nitriding of steel. *Surface and Coatings Technology*, 203(16) :2300–2306, 2009.
- [RBD98] M. RAPPAZ, M. BELLET, and M. DEVILLE. *Traité des matériaux - 10. Modélisation numérique en science et génie des matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1998.
- [RCM85] H.C.F. ROZENDAAL, P.F. COLIJN, and E.J. MITTEMEIJER. Morphology, composition and residual stresses of compound layers of nitrocarburized steels. *Surface Engineering*, 1 :30–43, 1985.
- [RHHJ86] D.S. RICKERBY, S. HENDERSON, A. HENDRY, and K.H. JACK. Structure and thermochemistry of nitrided iron-titanium alloys. *Acta. metall.*, 34(9) :1687–1699, 1986.
- [RLW64] O. RICHMOND, W.C. LESLIE, and H.A. WRIEDT. Theory of residual stresses due to chemical concentration gradients. *Transactions of the ASM*, (57) :295–301, 1964.
- [RMCS83] H.C.F. ROZENDAAL, E.J. MITTEMEIJER, P.F. COLIJN, and P.J. VAN DER SCHAFF. The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. *Metallurgical Transactions A*, 14A :395–399, March 1983.

- [RSZ94] Y. ROUGIER, C. STOLZ, and A. ZAOUI. Self-consistent modelling of elastic-viscoplastic polycrystals. *Mechanics of Solids*, 318 :145–151, 1994.
- [SB97] Y. SUN and T. BELL. A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels. *Materials Science and Engineering*, A224 :33–47, 1997.
- [SBB91] H. SABAR, M. BUISSON, and M. BERVEILLER. The inhomogeneous and plastic inclusion problem with moving boundary. *International Journal of Plasticity*, 7, 1991.
- [SCSM90] M.A.J. SOMERS, P.F. COLIJN, W.G. SLOOF, and E.J. MITTEMEIJER. Microstructural and compositional evolution of iron carbonitride compound layers during salt bath nitrocarburizing. *Z. Metallkd.*, 81 :33–43, 1990.
- [SE03] M. SENNOUR and C. ESNOUF. Contribution of advanced microscopy techniques to nano-precipitates characterization : case of AlN precipitation in low-carbon steel. *Acta Materialia*, 51 :943–957, 2003.
- [SEN02] M. SENNOUR. *Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [SEY69] A.U. SEYBOLT. Some observations on the metallurgy of iron nitriding. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 245 :769–778, April 1969.
- [SGM02] R.E. SCHACHERL, P.C.J. GRAAT, and E.J. MITTEMEIJER. Gaseous nitriding of iron-chromium alloys. *Z. Metallkd.*, 93 :468–477, 2002.
- [SGM04] R.E. SCHACHERL, P.C.J. GRAAT, and E.J. MITTEMEIJER. The nitriding kinetics of iron-chromium alloys ; the role of excess nitrogen : Experiments and modelling. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35 :3387–3398, 2004.
- [SGT] Scientific group thermodata europe, <http://www.sgte.org/>.
- [SJE04] M. SENNOUR, C. JACQ, and C. ESNOUF. Mechanical and microstructural investigations of nitrided Fe-Cr layers. *Journal of Materials Science*, 39 :4533–4541, 2004.
- [SLM89] M.A.J. SOMERS, R.M. LANKREIJER, and E.J. MITTEMEIJER. Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrided binary iron-based alloys. *Philosophical Magazine*, 22(59) :353–378, 1989.
- [SM90] M.A.J. SOMERS and E.J. MITTEMEIJER. Development and relaxation of stress in surface layers ; composition and residual stress profiles in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N layers on  $\alpha$ -Fe substrates. *Metallurgical Transactions A*, 21 :189–203, 1990.
- [SM95] M.A.J. SOMERS and E.J. MITTEMEIJER. Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron : Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26A :57–74, January 1995.
- [SOM04] M.A.J. SOMERS. Modelling nitriding of iron : from thermodynamics to residual stress. *Journal de Physique IV*, (120) :21–33, 2004.
- [SvdPSM89] M.A.J. SOMERS, N.M. van der PERS, D. SCHALKOORD, and E.J. MITTEMEIJER. Dependence of the lattice parameter of  $\gamma'$  iron nitride, Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>, on nitrogen content ; accuracy of the nitrogen absorption data. *Metallurgical Transactions A*, 20 :1533, 1989.
- [TBDG96] L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY, and M. GANTOIS. Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 :1823, 1996.
- [TBDG97] L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY, and M. GANTOIS. Cinétique de croissance des couches en système polyphasé : Application aux systèmes Fe-N et Fe-N-C. *Entropie*, (202/203) :45–49, 1997.

- [TBSB05] V.Yu. TRASKINE, S.E. BOCHENKOV, Z.N. SKVORTSOVA, and L. BARRALLIER. Physicochemical mechanics of structural transformations in nitrided steel. *Colloid Journal*, 67(120) :106–112, 2005.
- [TDG04] T. TURPIN, J. DULCY, and M. GANTOIS. Prediction of phase distribution and chemical composition during gas carburizing of stainless steels. *Journal de Physique IV*, 120 :249–257, 2004.
- [THE] Thermo-Calc Software, Stockholm Technology Park, Sweden, <http://www.thermocalc.com/>.
- [THI02] G. TOTTEN, M. HOWES, and T. INOUE. *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*. ASM International, 2002.
- [TS] B. THOMAS and J.H. SCHMITT. *Durcissement des aciers - Mécanismes*, chapter M 4 340. *Techniques de l'Ingénieur - Traité Matériaux métalliques*.
- [TYU<sup>+</sup>05] M. TSUJIKAWA, N. YAMAUCHI, N. UEDA, T. SONE, and Y. HIROSE. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 193 :309–313, 2005.
- [WB01] P.J. WITHERS and H.K.D.H. BHADESHIA. Residual stress part 2 - nature and origins. *Materials Science and Technology*, 17, 2001.

# INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LA GENESE DES CONTRAINTES RESIDUELLES D'ACIERS NITRURES

**RESUME:** Les contraintes résiduelles de nitruration ont pour origine les incompatibilités de déformations volumiques issues de la précipitation au cours du traitement. Le gradient de contraintes résiduelles résulte des gradients de composition chimique et de microstructure, ainsi que des incompatibilités de déformations macroscopiques. L'évolution du gradient de déformations volumiques en fonction de la profondeur et du temps de traitement est directement reliée, dans le cas des aciers, aux évolutions thermo-chimiques. La relaxation des contraintes en proche surface est la conséquence d'une décarburation superficielle. La diminution globale des contraintes au cours du traitement résulte de la transformation des carbures de revenu et de la diffusion du carbone en fonction de la profondeur. Une simulation du traitement de nitruration est développée à partir de la diffusion d'azote et de carbone à l'équilibre thermodynamique calculé grâce au logiciel Thermo-Calc. Un calcul de la variation de volume accompagnant la précipitation est proposé en tenant compte des hypothèses thermodynamiques et mécaniques. Les contraintes résiduelles de la matrice et macroscopiques sont déterminées au travers d'un modèle micromécanique de transition d'échelle de type auto-cohérent. Ce modèle confirme le rôle des cinétiques de transformations de phases, fonction des cinétiques de diffusion, sur l'évolution des contraintes résiduelles au cours du traitement. Ce modèle est appliqué aux nuances synthétiques Fe-3%Cr-0,354%C et industrielles 33CrMoV12-9. Une description détaillée du traitement de nitruration est finalement proposée. Elle aboutit à une meilleure compréhension de l'influence des éléments d'addition sur l'évolution des contraintes résiduelles.

**Mots-clés:** *nitruration, acier, diffusion, précipitation, thermodynamique, transformation de phase, cinétique, contraintes résiduelles, micromécanique, transition d'échelle,*

## DEPENDENCE OF RESIDUAL STRESSES OF NITRIDED STEELS ON ALLOYING ELEMENTS

**ABSTRACT:** Residual stresses of nitrided steels find origins through volumetric misfit accompanying the precipitation during the treatment. A residual stress gradient is generated from the primary gradient of chemical composition and the resulting gradient of microstructure. It is also the consequence of macroscopic strain incompatibilities. Volumetric strains versus the depth of nitriding are linked to thermodynamical modifications during the treatment of carbon iron-based alloys. Decarburization relaxes close surface residual stresses. The global decrease of residual stresses during nitriding is the consequence of the transformation of initial carbides into nitrides and the resulting diffusion of carbon toward the core material. A model of nitriding is proposed based on the diffusion of nitrogen and carbon, and on precipitation calculus using Thermo-Calc software. A volumetric strain calculation is proposed in agreements with thermodynamical and mechanical assumptions. Macroscopic residual stresses as well as the stresses over the ferritic matrix are computed using a scale transition model based on a self-consistent scheme. The transformation kinetic of carbides into nitrides coupled with the diffusion kinetic of nitrogen is showed to be the main feature of stress relaxation during nitriding. The model is applied successfully on a Fe-3%Cr-0,354%C laboratory steel grade and on the 33CrMoV12-9 grade. A better description of nitriding is finally proposed with some resulting conclusions on the role played by alloying elements.

**Keywords:** *nitriding, steel, diffusion, precipitation, phase transformation, thermodynamics, kinetic, residual stresses, scale transition, modelling*